ÜBER DIE ZERSETZUNGSSPANNUNG VON GESCHMOLZENEM NATRIUMHYDROXYD UND BLEICHLORID.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT ZÜRICH

VORGELEGT

VON

JULIUS FRIEDRICH SACHER

AUS PRAG, BÖHMEN.

BEGUTACHTET VON DEN HERREN:

PROF. DR. A. WERNER,
PROF. DR. R. LORENZ.

LEIPZIG

DRUCK VON METZGER & WITTIG

1901.

ÜBER DIE ZERSETZUNGSSPANNUNG VON GESCHMOLZENEM NATRIUMHYDROXYD UND BLEICHLORID.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT ZÜRICH

VORGELEGT

VON

JULIUS FRIEDRICH SACHER

AUS PRAG, BÖHMEN.

BEGUTACHTET VON DEN HERREN:

PROF. DR. A. WERNER,
PROF. DR. R. LORENZ.

LEIPZIG

DRUCK VON METZGER & WITTIG

1901.

Die nachstehende Arbeit wurde in der Zeit April 1899 bis Juli 1900 im elektrochemischen Laboratorium des eidgenössischen Polytechnikums in Zürich ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. **Richard Lorenz,**

spreche ich auch an dieser Stelle für die liebenswürdige Anregung und das wohlwollende Interesse, das er meiner Arbeit stets entgegenbrachte, meinen wärmsten Dank aus.

Zürich, Mai 1901.

SEINER LIEBEN MUTTER

IN DANKBARKEIT GEWIDMET

VOM VERFASSER.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549811_0105

Erster Teil.

Natriumhydroxyd.

Geschichtliches.

Mit der Elektrolyse der geschmolzenen Alkalihydroxyde hatte sich als Erster Sir Humphry Davy[1] beschäftigt; es gelang ihm, indem er diese Körper geschmolzen in einem Platinlöffel als Anode unter Benutzung eines Platindrahtes als Kathode elektrolysierte, die bis dahin unbekannten Elemente, Kalium und Natrium, zu isolieren. Aus seinen Arbeiten ging hervor, dafs bei der Elektrolyse von geschmolzenem Kalium- und Natriumhydroxyd an der Anode Sauerstoff, an der Kathode Metall abgeschieden wird; Wasserstoff erscheint nur dann, wenn Wasser im Elektrolyten im Überschufs vorhanden ist.

Durch spätere Arbeiten von Brester[2] und Bourgoin[3] wurden die Resultate Davy's nur bestätigt.

Erwähnung gebührt einer Untersuchung von G. Janeczek.[4] Entgegen der damals herrschenden Meinung, dafs Wasser durch die Elektrolyse in H_2 und O gespalten werde, fafste Janeczek die elektrolytische Zersetzung als einen Zerfall in H und OH auf, wobei er die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd als einen primären, die Abscheidung des Sauerstoffes als einen sekundären Vorgang betrachtete. Geleitet von dieser Überlegung studierte er die elektrolytische Zersetzung geschmolzener Alkalihydroxyde. Zunächst wurde entwässertes geschmolzenes Kaliumhydroxyd in einer offenen Schale der Elektrolyse unterworfen, wobei an der positiven Elektrode eine lebhafte Sauerstoffentwickelung, am negativen Pole das Auftreten von Kalium,

---

[1] Ostwald's Klassiker Nr. 45, S. 56; Phil. Trans. (1808), 1; Ostwald's Geschichte d. Elektrochemie, S. 204; Gilb. *Ann.* **30**, 369; **31**, 113.

[2] *J.* **1866**, 84; *Arch. neerl.* **1**, 296.

[3] *Bl.* [2] **12**, 435.

[4] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **8** (1875), 1018.

jedoch keine Gasentwickelung (Wasserstoff) wahrgenommen wurde. Derselbe Versuch wurde alsdann in einem geschlossenen Silbercylinder wiederholt und die Elektrolyse längere Zeit fortgesetzt; das hierbei entwickelte Gas wurde aufgefangen und analysiert. Dasselbe erwies sich als bestehend aus Wasserstoff und Sauerstoff. Während der Elektrolyse entwichen aufserdem noch Wasserdämpfe, die sich in den Gasentwickelungsröhren kondensierten. Janeczek erklärt das Auftreten von Wasserdampf nach der Gleichung $2\,OH = H_2O + O$; die Entwickelung von Wasserstoff schreibt er sekundär der Einwirkung des Kaliums auf das geschmolzene Kaliumhydroxyd zu, wofür die Thatsache sprach, dafs selbst nach Unterbrechung des Stromes, aber fortgesetzter Erwärmung, die Wasserstoffentwickelung noch lange fortdauerte. Nach beendeter Wasserstoffentwickelung wurde die geschmolzene Masse in Wasser geworfen; eine weitere Entwickelung von Wasserstoff fand hierauf nicht mehr statt, was ein Beweis dafür war, dafs kein freies Kalium mehr zugegen war. Liefs man jedoch die Schmelze gleich nach Unterbrechung des Stromes erkalten, so entwickelte sie mit Wasser noch reichliche Mengen von Wasserstoffgas.

Bedeutendes Interesse erfuhr die elektrolytische Zersetzung geschmolzener Ätzalkalien durch das Verfahren von Castner,[1] womit das Problem der technischen Kalium- und Natriumdarstellung aus ihren Hydroxyden gelöst ward. In theoretischer Hinsicht lieferten die Untersuchungen Castner's indes nichts Neues.

Die Elektrolyse der geschmolzenen Ätzalkalien ist ebenfalls wichtig für das Kohleelement von Jacques,[2] welches eine Kombination von Kohle und Eisen, in geschmolzenes Ätznatron tauchend, darstellt. Eine ähnliche Anordnung ist bereits vor Jacques von Archereau[3] vorgeschlagen worden, welcher an Stelle des Eisens Kupfer anwandte.

A. Polarisationsmessungen.

Polarisationszelle und Elektroden.

Bei Untersuchung geschmolzener Ätzalkalien fällt es aufserordentlich schwer, ein passendes, widerstandsfähiges Gefäfsmaterial

[1] *Zeitschr. Elektrochem.* (Berlin) **1** (1894/95), 110; *Engineering and Mining Journ.* **57** (1894), 580.

[2] *Jahrb. f. Elektrochem.* **3** (1897), 91; Haber's Lehrbuch, S. 184—186; *Zeitschr. f. Elektrochem.* **4**, 129. 165; Schule d. Elektrochemikers, S. 282.

[3] *Zeitschr. f. Elektrochem.* **4**, 131.

zu finden; wir sind bei solchen Versuchen im allgemeinen auf Metalle angewiesen, von denen Gold, Platin, Silber, Eisen und eventuell auch Nickel verwendbar sind. Doch erfüllen auch sie ihren Zweck nur teilweise, da, mit Ausnahme des Goldes allenfalls, alle mehr oder weniger von geschmolzenen Alkalihydroxyden korrodiert werden. Nach meinen Erfahrungen wird auch Silber angegriffen. Ich habe bei allen Versuchen in Silberschalen beträchtliche Mengen von Silber in den Schmelzen nachweisen können. Es ist vor allem der Sauerstoff der Luft — und diese konnte ich bei meinen Untersuchungen von der Alkalischmelze nicht ausschliefsen —, der den Angriff der Schmelze gegen das Metall bedingt; dies erkennt man schon daran, dass Silbergefäfse hauptsächlich an der Grenze, wo Schmelze und Luft zusammentreffen, merklich korrodiert werden. Bei der Elektrolyse von Natriumhydroxyd ist Silber als Anodenmaterial aus demselben Grunde gar nicht zu verwenden, da die Anode unter dem Einflusse des entwickelten Sauerstoffes vollständig aufgezehrt wird. Silber widersteht der Einwirkung der Schmelze nur dann, wenn die Luft etwa durch Überleiten von Wasserstoff- oder Stickstoffgas von derselben ferngehalten wird.

Auch Platin erwies sich als Anodenmaterial nicht gerade als zweckmäfsig, da dasselbe bei den hohen Stromstärken, mit denen elektrolysiert wurde, in ebenfalls beträchtlicher Menge (wenn auch viel geringerer als Silber) in die Schmelze übergeht.

Vom Golde mufste Abstand genommen werden, da Goldtiegel nicht zur Verfügung standen und etwa galvanostegisch vergoldete Platinschalen ihren Zweck nicht erfüllen.

Von den beiden noch erübrigenden Metallen, Eisen und Nickel, ist das erstere für die vorliegenden Versuche am geeignetsten; beruht doch die Ausführbarkeit des Castner'schen Verfahrens der Alkalimetalldarstellung aus den Hydroxyden auf der Erkenntnis von der Brauchbarkeit des Eisens als Gefäfs- und Elektrodenmaterial. Zwar wird auch dieses Metall, wie bekannt, bis zu einem gewissen Grade von geschmolzenen Ätzalkalien angegriffen; es widersteht der Einwirkung letzterer jedoch fortan, sobald sich der sogenannte passive Zustand eingestellt hat.

Als Polarisationszelle wurden gestanzte Eisentiegel, die gleichzeitig die Anode bildeten, angewendet, bei einigen Vorversuchen auch Nickeltiegel; dieselben wiesen jedoch stets einen gewissen Gehalt an Kupfer auf.

Nach dem Vorschlag von Herrn Prof. Lorenz dienten als Ka-

thoden Stricknadeln von 1 und 2 mm Durchmesser, auf welche behufs Vergrößerung der Kapazität der Elektrode kleine „Eisenhütchen“ mit einer federnden Eisenhülse geschoben wurden. (Vergl. Fig. 1.)

Fig. 1.

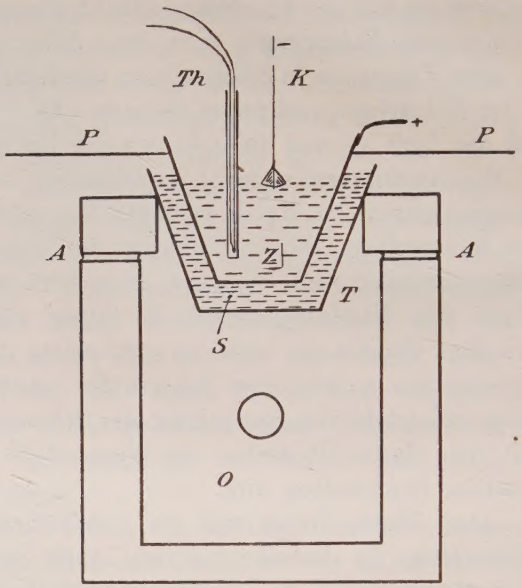


Fig. 2.

Heizvorrichtung.

Der als Polarisationszelle und als Anode verwendete Schmelztiegel aus Eisen wurde zwecks Erlangung konstanter Temperaturen in einem zweiten Eisentiegel in Sand gebettet und in einem Fletcher'schen Ofen mittels des dazu gehörenden Fletcher'schen Brenners oder eines gewöhnlichen Gebläses erhitzt.

Die Dimensionen des Schmelztiegels und des Ofens waren die folgenden:

Durchmesser des Tiegels . . .	6 cm
Höhe „ „	4.6 „
Wandstärke „ „	0.5 mm
Äußerer Durchmesser des Ofens	14.5 cm
Höhe des Ofens samt Deckel . .	13 „
Wandstärke	2.5 „

In der vorstehenden Figur ist der Heizapparat schematisch wiedergegeben; es bedeuten die Buchstaben: *Z* Polarisationszelle,

T Eisentiegel, *S* Sandschicht, *P* Asbestplatte, *A* Austrittsöffnung für die Verbrennungsgase, *O* Ofen, *Th* Thermoelement, *K* Kathode.

Bei dieser primitiven Anordnung mufste stets das Augenmerk darauf gerichtet sein, dafs die Verbrennungsgase von der Schmelze möglichst ausgeschlossen seien. Zu diesem Zwecke umgab man den Polarisationstiegel mit einer gröfseren Asbestpapierplatte, in welche ein kreisrunder Ausschnitt gemacht wurde, der dem äufseren Durchmesser des Tiegels entsprach. Die Verbrennungsgase entwichen durch die zwischen Ofen und Ofendeckel angebrachten Austrittsöffnungen. Wo es anging, wurde aufserdem die Schmelze durch kleinere Asbestplatten geschützt.

Temperaturmessung.

Als Temperaturmesser diente ein Thermoelement nach Le Chatelier, bestehend aus einem Platin- und einem Platin-Rhodium-Draht, die an dem einen Ende verschmolzen sind. Da das für dieses Thermoelement nach Art der d'Arsonval-Galvanometer eigens konstruierte „Thermoskop", welches die Temperaturen direct abzulesen gestattet, nicht zur Verfügung war, so wurde zur Messung der elektromotorischen Kraft des Thermoelementes ein Uppenborn'sches Galvanometer, das vor jedem Versuche mittels einer bekannten elektromotorischen Kraft geaicht worden ist, verwendet. Um die Lötstelle, welche der zu bestimmenden Temperatur ausgesetzt war, vor der Einwirkung der geschmolzenen Substanz zu schützen, befand sich dieselbe in einem Rohre aus schwer schmelzbarem Glase, dessen eines Ende zugeschmolzen war. Zur Isolation der beiden Drähte wurde der eine durch ein engeres Glasrohr hindurchgeführt. Das Glasrohr wurde nun seinerseits vor dem geschmolzenen Ätznatron geschützt durch Umhüllung mit einem Stahlrohre, das an dem eintauchenden Ende geschlossen war. Der Zwischenraum zwischen Glas- und Stahlrohr wurde mit feingesiebtem Sande ausgefüllt. Eine Hysteresis des letzteren kommt hierbei weniger in Betracht, da es sich bei meinen Versuchen stets nur um die Erhaltung und Messung konstanter Temperaturen handelte; auch wurde mit den Messungen der Polarisation jedesmal erst dann begonnen, nachdem sich konstante Temperatur eingestellt hatte.

Über geschmolzenes Ätzalkali.

Schmilzt man reines Ätznatron in einem Eisentiegel, der mittels eines Bunsenbrenners erhitzt wird, so beobachtet man zunächst

Entwässerung der Schmelze. Dieselbe ist anfangs farblos; nach ca. 20 Minuten färbt sie sich jedoch schwach hellgrün, wird mit fortschreitender Erwärmung dunkelgrün, bis sie schliefslich nach einer gewissen Zeit — bei höherer Temperatur umso früher — beinahe plötzlich eine rötlich dunkelbraune Farbe annimmt, welches Aussehen die Schmelze sowohl bei fortgesetzter Erwärmung als auch bei der Erkaltung bis beinahe zum Erstarrungspunkt beibehält.

Eine befriedigende Erklärung für diese Erscheinung haben C. Liebenow und Dr. Strasser[1] gegeben, welche gelegentlich ihrer Untersuchungen über das Jacques'sche Kohleelement die Vorgänge beim Schmelzen der Alkalihydroxyde in Metallgefäfsen studiert hatten. Hiernach geht Eisen in die Schmelze über, solange die grüne Farbe anhält; eine weitere Lösung des Eisens hört jedoch auf, sobald die Schmelze dunkelbraun geworden ist. Während der Lösung des Eisens entwickelt sich Wasserstoff.

Es ist nun hiernach klar, dafs der Lösungsvorgang des Eisens in dem geschmolzenen Elektrolyten, bezw. das Aufhören desselben Änderungen des Potentials zwischen Eisentiegel und Schmelze bedingen mufs. Es wird daher zu erwarten sein, dafs beim Eintauchen eines Eisendrahtes in das geschmolzene Alkalihydroxyd zwischen Draht und Tiegel Potentialdifferenzen auftreten werden. Ein einfacher Versuch bestätigt diese Erwartung. Taucht man in im Eisentiegel frisch geschmolzenes Ätzkali oder Ätznatron einen Eisendraht und verbindet man Draht und Tiegel mit einem Spannungsmesser, so beobachtet man anfangs, wenn die Schmelze noch kaum grünlich gefärbt ist, keine oder nur nach einigen Hundertsteln Volt zählende Spannungen, welche jedoch nach Verlauf von einer halben oder einer Stunde (bei höherer Temperatur umso früher) sehr rasch bis über 1 Volt anwachsen können, um dann wieder bis auf wenige Centivolt abzunehmen.[2] Liebenow und Strasser mafsen beim Ätzkali Maximalspannungen von ca. 1 Volt; bei den von mir ausgeführten diesbezüglichen Versuchen mit geschmolzenem Natriumhydroxyd ergaben sich mitunter Potentialdifferenzen von 1.6 Volt zwischen Tiegel und Draht.

Die maximalen Spannungen stellen sich ein nach dem Verschwinden der grünen und dem Auftreten der dunkelbraunen Farbe

[1] *Zeitschr. f. Elektrochem.* **3** (1896/97), 16.

[2] Auf diese Spannungsdifferenzen hat zuerst Reed aufmerksam gemacht, ohne jedoch hierfür eine annehmbare Erklärung gegeben zu haben. *Electr. World* **28**, 98. 159.

der Schmelze. Die chemische Reaktion, welche diesen Farbenumschlag bedingt, ist, wie Liebenow und Strasser beobachtet haben, eine endotherme. Mit dem Farbenumschlage in Dunkelbraun fällt plötzlich die Temperatur der Schmelze. Ich habe hierüber einen Spezialversuch angestellt, indem ich die Lötstelle des Thermoelements ohne jede Schutzhülle in die Ätznatronschmelze eintauchen liefs, und beobachtete einen Temperaturabfall von ungefähr 25°.

Wird eine bereits dunkelbraun gewordene Schmelze längere Zeit noch weiter erhitzt, so findet relativ rasch der Abfall der Spannung statt; ist derselbe einmal eingetreten, so bleibt die Potentialdifferenz zwischen Tiegel und Draht dauernd klein, und es gelingt nicht, ein zweites Mal die Periode höherer Spannung hervorzurufen etwa durch abwechselndes Erwärmen und Wiedererkaltenlassen der Schmelze.

Aus diesen Versuchen schlossen Liebenow und Strasser, dafs eine Veränderung des Elektrolyten die Erscheinungen änderte. Hierdurch veranlafst, führten sie mit Hilfe der Ostwald'schen Normalelektrode Einzelpotentialbestimmungen zwischen Eisen und Alkalihydroxydschmelze aus; wenn auch die auf diese Weise gemessenen Werte nur relativen Charakter besitzen, so sind sie doch vollkommen geeignet, das Verhalten des Eisens im Kohlenelemente bei dessen Bethätigung zu erklären. Aus den Versuchen der genannten Forscher ging hervor, dafs das Eisen in Berührung mit geschmolzenen Alkalihydroxyden zu verschiedenen Zeiten zwei verschiedene Spannungen annimmt, die sich um mehr als ein Volt unterscheiden. Solange die Schmelze das Eisen löst, ist dasselbe stark negativ; hat die Schmelze die braune Farbe angenommen, so löst sich das Eisen nicht mehr; es verliert seine negative Ladung und wird passiv. Dieser passive Zustand des Eisens wird bedingt durch die oxydierende Wirkung des Elektrolyten unter dem Einflusse der äufseren Luft. Leitet man Luft oder Sauerstoff in frisch geschmolzenes Alkalihydroxyd, so wird alsbald der passiv machende Zustand der Schmelze hervorgerufen, während derselbe durch Wasserstoff, Leuchtgas, Schwefelwasserstoff aufgehoben wird.

Hieraus ergab sich der berechtigte Schlufs Liebenow's und Strasser's, dafs es das gelöste Eisen selbst und zwar in hochoxydiertem Zustande ist, wodurch die passiv machende Wirkung der Schmelze verursacht wird.

Beobachtungsmethode.

Es mag im voraus bemerkt werden, dafs die folgenden Versuche zur Messung der elektromotorischen Gegenkraft bei der Elektrolyse des geschmolzenen Natriumhydroxyds den Charakter von Vorversuchen trugen, welche zur vorläufigen Orientierung für die später auszuführenden Zersetzungsspannungsbestimmungen dienen sollten. Im Laufe dieser Untersuchungen zeigte sich, dafs auch die Polarisationsbestimmungen brauchbarere Resultate ergaben, als im vorhinein erwartet worden war.

Aus dem über das Verhalten des geschmolzenen Ätzkali Gesagten erhellt, dafs Bestimmungen der elektromotorischen Gegenkraft bei der Elektrolyse von geschmolzenen Alkalihydroxyden nur dann ausgeführt werden können, wenn das als Elektrodenmaterial angewandte Eisen bereits passiv geworden ist, d. h. wenn der das Eisen passiv machende Zustand des Elektrolyten sich eingestellt hat. Dies ist die Hauptbedingung für die im folgenden ausgeführten Polarisationsmessungen. Würde man das Verhalten des Eisens in der Alkalihydroxydschmelze bis zum Eintritt in den passiven Zustand nicht berücksichtigen, so würden sich fehlerhafte Werte ergeben. Alle Polarisationsbestimmungen wurden daher in bereits braun gewordener Schmelze ausgeführt. Überdies wurde zur Vergewisserung, dafs Schmelze und Eisen sich passiv zu einander verhielten, vor jeder Polarisationsmessung galvanometrisch geprüft, ob das System Eisentiegel—Schmelze—Eisennadel für sich keine (höhere) Spannung mehr ergäbe. War dies nicht der Fall, so wurde mit der Messung so lange gewartet, bis die besagten Spannungen ihr Minimum, welches $\pm$ 0.03 Volt meistens nicht überstieg, erreicht hatten. Potentialdifferenzen zwischen Tiegel und Draht von einigen Hundertsteln Volt sind immer vorhanden; sie sind vermutlich thermotropischer Natur, bedingt durch die Temperaturdifferenz an dem anodischen Eisentiegel und der kathodischen Eisennadel. Dafs die Temperatur des Tiegels eine höhere ist als diejenige der in die Mitte der Schmelzmasse und nur wenig eintauchenden Kathode, ist begreiflich. Bei konstant gehaltener Temperatur, wie es ja bei meinen Untersuchungen stets der Fall gewesen, ist die Geschwindigkeit der Wärmeaufnahme an der Anode und die Geschwindigkeit der Wärmeabgabe an der Kathode zwar ebenfalls konstant, doch werden infolge dieses Umstandes innerhalb der Schmelze, deren einzelne Teilchen nicht alle ein und dieselbe

Temperatur besitzen, Konvektionsströme auftreten müssen. Dieser Vorgang kann wesentlich beeinflufst werden durch die bei der Erwärmung stattfindende Entwässerung der Schmelze.

Es lag in meiner Absicht, zu prüfen, ob die zwischen Tiegel und Nadel vor Eintreten des passiven Zustandes bestehenden Spannungen mit der Zeit bezw. der Temperatur sich stetig ändern, des weiteren die bei einer bestimmten Temperatur auftretende maximale Spannung zu ermitteln.

Zu diesem Ende wurde reines Natriumhydroxyd in einem über freier Flamme stehenden Eisentiegel erhitzt und in die Schmelzmasse, sobald dieselbe dünnflüfsig geworden, eine Nähnadel, die in einem längeren Eisenstabe mittels Schraube befestigt war (s. S. 29), eingetaucht. Nadel und Tiegel wurden sodann mit einem Weston-Voltmeter verbunden, und nach je 10 Minuten die elektromotorische Kraft des Systems Tiegel—Schmelze—Nadel abgelesen. Der Stromkreis wurde jeweilen nur während der Ablesung am Voltmeter geschlossen. Die Zeit ist von dem Punkte an gerechnet, wo die Schmelze dünnflüssig geworden und die Nadel eingetaucht wurde. Die Temperatur wurde mittels Thermoelement, dessen Lötstelle bei diesen Versuchen ohne jede Schutzhülle in die Schmelze tauchte, gemessen.

Die aus diesen Beobachtungen sich ergebenden Daten wurden graphisch aufgetragen; die so erhaltenen Kurven differieren meist sehr stark. Es zeigte sich, dafs die elektromotorische Kraft bei konstanter Temperatur mit der Zeit nicht regelmäfsig ansteigt, und dafs die Gröfse der maximalen Spannung aufserordentlich verschieden sein kann. Bei meinen Versuchen ergaben sich maximale Spannungen von

0.52 0.63 1.57
0.55 0.71

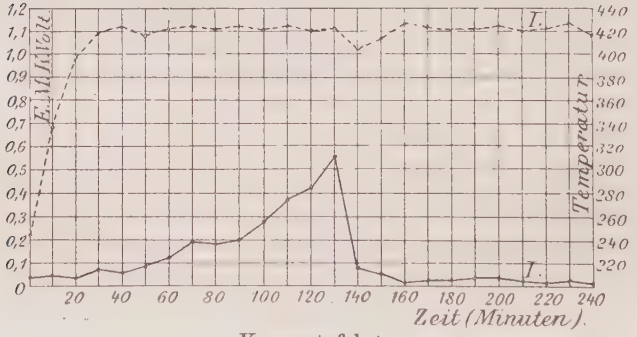
} Volt bei einer Durchschnittstemperatur von 420°.

Die Frage, wieso es kommt, dafs in dem einen Falle die Spannung relativ so niedrig, im anderen so hoch ausfällt, ist schwer zu beantworten; man ist diesbezüglich auf die Vermutung angewiesen, dafs ein verschiedener Wassergehalt der Schmelze, sowie die während der Beobachtung stattfindende Entwässerung derselben Diffusionsströme bedingen kann, die Ursache dieser Unregelmäfsigkeit sind. Liebenow und Strasser erwähnen, dafs die Periode höherer Spannung manchmal sogar gänzlich ausbleibt. Einen solchen Fall habe ich nicht beobachtet.

Die nachstehende Tabelle, welche den 5 Beobachtungen willkürlich entnommen ist, ergiebt die Änderung der elektromotorischen Kraft mit der Zeit. In der beigegebenen Kurve ist die elektromotorische Kraft in Richtung der Ordinate, die Zeit als Abscisse aufgetragen; die gestrichelte Kurve drückt die Änderung der Temperatur mit der Zeit aus.

Tabelle I.

Zeit Minuten	E.M.K. Volt	Temperatur ° C.	Zeit Minuten	E.M.K. Volt	Temperatur ° C.
0	0.03	244	130	**0.55**	422
10	0.04	336	140	0.08	406
20	0.03	396	150	0.05	414
30	0.07	418	160	0.01	426
40	0.05	424	170	0.02	424
50	0.08	416	180	0.02	422
60	0.12	422	190	0.03	422
70	0.19	425	200	0.03	424
80	0.18	422	210	0.02	420
90	0.20	424	220	0.01	422
100	0.28	422	230	0.02	428
110	0.37	424	240	0.01	416
120	0.42	420			



Kurventafel 1.

Nach 130 Minuten war das Maximum der Spannung zu beobachten, nach weiteren 30 Minuten betrug dieselbe nur noch 0,01 Volt, von da ab sie dauernd klein blieb; die Schwankungen bewegten sich innerhalb 0,02 Volt.

Der Strom geht in der Zelle vom Tiegel zur Nadel, ein Zeichen, dafs sich der Tiegel als Lösungselektrode verhält. Bisweilen läfst sich beobachten, dafs unmittelbar nach dem Eintauchen der Nadel der Strom, allerdings nur kurze Zeit, in umgekehrter Richtung geht, bezw. dafs gar kein Strom wahrzunehmen ist. Dies findet seine Erklärung darin, dafs nach dem Eintauchen der Nadel derselbe Vorgang, der sich zwischen Tiegel und Schmelze abspielt, ganz genau zwischen Nadel und Schmelze vor sich geht. Es kann daher leicht der Fall eintreten, dafs das Potential der Nadel in der Schmelze gröfser oder gleich dem Potential des Tiegels ist; dementsprechend beobachtet man entweder einen Strom in umgekehrter Richtung oder überhaupt keinen Strom.

Mehrmals ist meinerseits wahrgenommen worden, dafs eine bestehende Spannungsdifferenz zwischen Tiegel und Nadel kleiner wird, wenn man die Nadel tiefer eintaucht, dagegen gröfser, wenn dieselbe nur ganz wenig in die Schmelze eingetaucht wird. Dies ist nur eine Bestätigung des vorher Gesagten: die Nadel wirkt eben auch als Lösungselektrode. Selbstverständlich kann eine durch verschieden tiefes Eintauchen der Nadel bedingte Spannungsänderung nur solange möglich sein, so lange die Schmelze überhaupt noch im stande ist, Eisen zu lösen.

Am Schlusse dieser Betrachtungen über das Verhalten des Eisens im geschmolzenen Natriumhydroxyd bemerke ich, um Mifsverständnissen vorzubeugen, dafs ich unter „Lösungsvorgang“ des Eisens im Natriumhydroxyd nichts anderes verstehe als die Reaktion, welche vor dem Eintreten des passiven Zustandes zwischen dem Eisen und der Schmelze statthat. In diesem Falle von einer Lösung des Eisens zu sprechen, ist deshalb nicht einwandsfrei, weil nicht ohne weiteres behauptet werden kann, dafs die betreffende Oxydverbindung, in welcher sich das Eisen nach Liebenow's und Strasser's Ansicht befindet, in der Ätznatronschmelze thatsächlich gelöst ist. Die oben erwähnte Reaktion dürfte nach der Gleichung:

$$6NaOH + Fe_2 = Fe_2O_3 + 3H_2 + 3Na_2O$$

vor sich gehen. Dafs Fe_2O_3 entsteht, ist aufser Zweifel zu setzen; ob aber dasselbe mit überschüssigem NaOH oder Na_2O eine lösliche Doppelverbindung eingeht oder als solches ungelöst oder gelöst im geschmolzenen Natriumhydroxyd sich befindet, ist zur Zeit nicht anzugeben. Da Liebenow und Strasser die Bildung von Ferrat

annehmen und von einer Lösung des Eisens im Elektrolyten sprechen, so habe ich denselben Ausdruck auch beibehalten.

Die Ermittelung der Polarisation geschah in der Weise, dafs der elektrische Strom längere Zeit durch den Polarisationstrog geschickt, dann plötzlich unterbrochen, und der Trog mit einem Spannungsmesser verbunden wurde. Als solcher diente ein Uppenborn'sches Spiegelgalvanometer, dasselbe Instrument, welches zur Temperaturmessung verwendet ward. Die Empfindlichkeit desselben betrug bei 2 m Entfernung der Skala vom Spiegel $1.21 \cdot 10^{-4}$ Volt pro ein Skalenteil Ausschlag, oder in Ampères $1.0 \cdot 10^{-7}$ für denselben Ausschlag.

Für die Messungen der Polarisation mufste das Galvanometer mit einem Ballastwiderstand belastet werden; hierfür wurde ein Graphitwiderstand benutzt, der in den Polarisationsstromkreis vor das Galvanometer geschaltet worden war. Es erwies sich als zweckmäfsig, diesen Widerstand so zu wählen, dafs ein konstanter Ausschlag von einem Skalenteil annähernd 0.01 Volt entsprach; Fünftel-Skalenteile konnten überdies noch gut geschätzt, mithin auf 0.002 Volt beobachtet werden, eine Empfindlichkeit, die den vorliegenden Messungen mehr als genügte. Der Widerstand der Zelle pflegte meist 1.5 Ohm nicht zu übersteigen, und konnte daher dem hohen Ballastwiderstand gegenüber vernachlässigt werden.

Vor und nach jeder Polarisationsbestimmung wurde das Galvanometer mit Hilfe eines selbstverfertigten Clark-Elementes, das bei 15^0 die elektromotorische Kraft von 1.434 Volt besafs, geaicht. Dieses Element wurde von Zeit zu Zeit mit einem von der Reichsanstalt geaichten Normal-Clark verglichen.

Da sich die Kapazität des Polarisationstroges und der Kathoden in allen Fällen stets als genügend grofs erwies, so waren bei allen Beobachtungen die konstanten Ausschläge des Galvanometers, welche durchaus scharf definierte sind, mafsgebend.

Das Schema der Schaltung zeigt die Figur 3 (S. 17).

Der elektrolysierende Strom wurde einer Akkumulatorenbatterie *A B*, bestehend aus 12 hintereinander geschalteteten Akkumulatoren entnommen; in diesem Stromkreise befand sich der Kurbelrheostat *KRh*, mit Hilfe dessen die Stromstärke und Klemmenspannung geändert werden konnte, das Voltmeter *V*, das Ampèremeter *A*, welche beziehungsweise die Spannung und die Stromstärke zeigten, die Polarisationszelle *PZ* und schliefslich der Quecksilberausschalter *Qu*,

welcher das gleichzeitige Ein- und Ausschalten beider Batteriepole gestattete.

Mittels des Umschalters U_1 konnte das Galvanometer G mit der Polarisationszelle PZ einerseits, mit dem CLARK-Element Cl

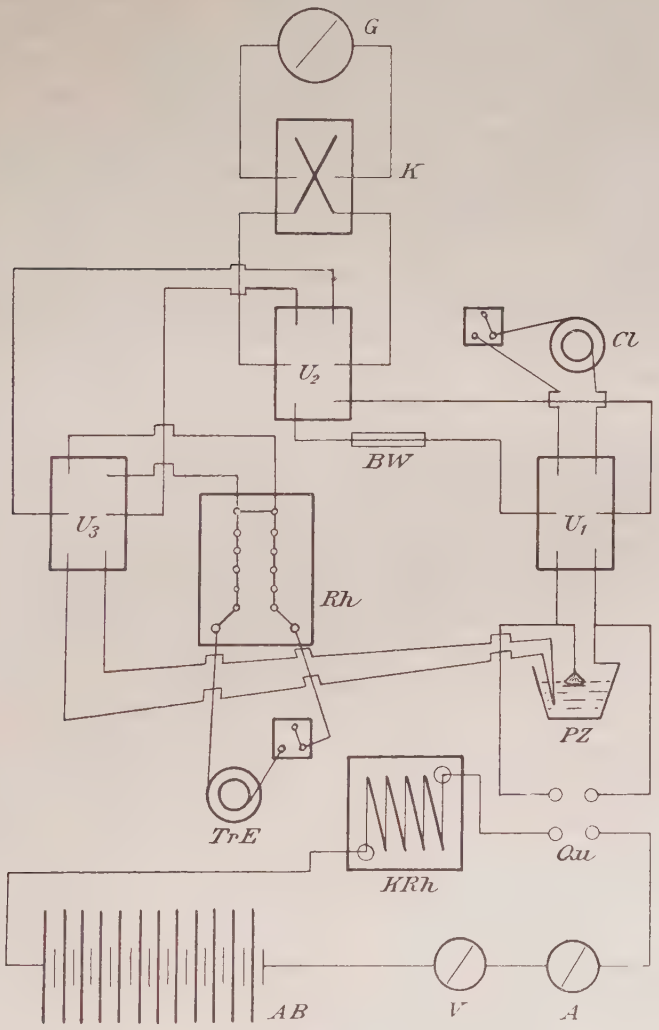


Fig. 3.

andererseits verbunden werden. BW stellt in der Figur den Belastungswiderstand dar. Der Umschalter U_2 ermöglichte die Verbindung des Galvanometers mit dem Polarisationstroge, bezw. mit dem CLARK-Elemente einerseits, andererseits bezweckte er die Ver-

bindung mit dem Thermoelementsystem. Dieses bestand aus zwei Stromkreisen, erstens aus dem Stromkreise des Thermoelementes selbst, zweitens aus demjenigen des Trockenelementes *TrE*, welches zur Aichung des unbelasteten Galvanometers diente; dieses letztere Element, dessen elektromotorische Kraft vor und nach jedem Versuche mittels des Clarks gemessen wurde, entlud man beim Gebrauch desselben durch den Rheostaten *Rh* von 10 000 Ohm, von dem aus in passender Weise — gewöhnlich über 10 Ohm — zum Umschalter U_3 abgezweigt wurde, welcher das Galvanometer nach Bedarf mit dem Thermoelement oder mit dem Trockenelement verband. Der Kommutator *K* bezweckte das Kommutieren der Ausschläge.

Das für die vor- und nachstehenden Untersuchungen angewandte Natriumhydroxyd war reinstes Stangenpräparat, bezogen von der Firma Bender und Hobein in Zürich. Dasselbe wurde im Eisenschmelztiegel, der, wie erwähnt, die Anode bildete, zum Schmelzen erhitzt. War die Schmelzmasse dünnflüssig geworden, so wurde in dieselbe die Kathode, eine längere Eisenstricknadel von 1 mm, bezw. 1.5 mm Dicke 2—3 cm tief eingetaucht und das System Tiegel—Schmelze—Nadel in sich geschlossen so lange erwärmt, bis die braune Farbe der Schmelze aufgetreten war. Nachdem sich die gewünschte und zwar konstante Temperatur eingestellt hatte, wurden von Zeit zu Zeit Tiegel und Nadel mit dem Galvanometer verbunden und beobachtet, ob noch höhere Potentialdifferenzen vorhanden seien. Nach einer solchen Beobachtung wurde bis zur nächsten der Polarisationstrog wiederum kurzgeschlossen.

War der passive Zustand der Schmelze und des Eisens eingetreten (waren also keine höheren Spannungen — im Maximum 0.05 Volt — wahrzunehmen), so wurde noch ungefähr eine halbe Stunde mit den Messungen gewartet, während welcher Zeit in der Regel das Galvanometer in der angegebenen Weise geaicht wurde. Alsdann wurde nach nochmaliger Prüfung, ob die erwähnten Bedingungen erfüllt blieben, der polarisierende Strom durch die Polarisationszelle eine bestimmte Zeit lang, 1—5 Minuten, hindurchgeschickt. Was die Zeitdauer der Elektrolyse betrifft, hat sich ergeben, dafs von einer Stromstärke von 10 Ampères an eine halbe Minute genügt, um einen recht konstanten Wert der elektromotorischen Gegenkraft zu erzielen.

Während des Stromdurchganges bemerkt man an der Oberfläche der Schmelze um die Nadel herum ein grauweifses Kügelchen me-

tallischen Natriums, von welchem sich in der Luft verbrennende Teilchen unter Funkensprühen und Knistern ablösen; neben der Natriumabscheidung ist an der Kathode lebhafte Wasserstoffentwickelung, an der Anode Sauerstoff wahrzunehmen.

Zur Messung der Polarisation wurden mittels des Quecksilberausschalters beide Pole der Batterie, um Erdschlüsse zu vermeiden, gleichzeitig ausgeschaltet, während das Galvanometer im selben Augenblick mit der polarisierten Zelle verbunden wurde.

Es ist zu erwähnen, dafs die Kapazität der mit Natrium beladenen Kathode unerwarteterweise eine so beträchtliche ist, dafs der Ausschlag des Galvanometerspiegels längere Zeit, mindestens 5 Sekunden, konstant bleibt; in den meisten Fällen konnte derselbe bequem kommutiert werden.

Die folgende Tabelle giebt einige Mittelwerte der auf diese Weise gemessenen Polarisation.

Tabelle II.

Temperatur ° C.	Stromstärke Ampère	Dauer der Elektrolyse	Gemessene Polarisation
442	10.5	1 Min.	2.13 Volt
412	12	2 „	2.27 „
436	11	5 „	2.21 „
527	13	1 „	1.95 „
563	15	2 „	1.91 „

Da diese so ermittelten Werte auf einen höheren Genauigkeitsgrad keinen Anspruch machen können, zumal im vorhinein der Einwand erhoben werden mufs, dafs das an der Kathode verbrennende Natrium die Gröfse der gemessenen elektromotorischen Gegenkraft beeinflussen dürfte, so war ich bestrebt, Mittel zu finden, welche es ermöglichen, die Verbrennung des abgeschiedenen Natriums während der Messung zu verhindern oder doch wenigstens auf ein Minimum zu beschränken. Dies ist mir mit Hilfe des von Prof. Lorenz vorgeschlagenen und eingangs erwähnten Eisenhütchens,[1] welches auf der Eisennadel verschiebbar angebracht werden konnte, gelungen. Das Operieren mit der so modifizierten Kathode geschah folgendermafsen. Zunächst wurden bei Beginn des Versuches jene

[1] Siehe S. 8.

Kautelen, welche das Verhalten des Eisens in der Ätznatronschmelze erfordert, berücksichtigt, wie auf Seite 12 beschrieben wurde. Der Elektrodenhut wurde auf der in die Schmelze eintauchenden Kathode so weit nach unten geschoben, dafs der untere Rand desselben die Schmelze eben berührte. War galvanometrisch festgestellt worden, dafs keine höheren Spannungen zwischen Tiegel und Kathode samt Hut vorhanden waren, so wurde der letztere wiederum nach oben geschoben. Hierauf wurde elektrolysiert und erst kurz vor Unterbrechung des polarisierenden Stromes der Hut über das abgeschiedene Natrium in die Schmelzmasse gesenkt.

Während sich nun allerdings auch an dem äufseren Rande des Hütchens Natrium und Wasserstoff abscheiden, von denen das erstere verbrennt, der Wasserstoff dagegen entweicht, so bleiben die an der Nadel abgeschiedenen Elemente als solche längere Zeit unter dem Hute. Hierdurch wird die Kapazität der beladenen Kathode vergröfsert, und zwar in so hohem Mafse, dafs man den zeitlichen Verlauf der Entladung der polarisierten Zelle gut verfolgen kann.

Ich habe es daher versucht, die Beziehung zwischen elektromotorischer Gegenkraft und Zeit festzustellen, indem nach je 20 Sekunden (innerhalb welcher Zeit alle Ablesungen bequem ausgeführt werden konnten) der Galvanometerausschlag der Polarisation abgelesen wurde. Als Ausgangspunkt, von dem an die Zeit gerechnet ist, wurde der Augenblick, in welchem der Galvanometerspiegel in Umkehr begriffen ist, angenommen. Der erste in den Kurven eingezeichnete Punkt ist also der vom maximalen Galvanometerausschlage nach 20 Sekunden beobachtete. Die Ausschläge innerhalb der ersten 20 Sekunden entziehen sich einer genaueren Beobachtung, da der Spiegel in dieser Zeit sich noch so rasch bewegt, dafs es dem Auge meist unmöglich ist, diese ersten Punkte scharf zu fixieren. Den ungefähren Verlauf der Kurve vom Punkte der gröfsten Elongation zeigt Kurvenstück *AB*, s. Kurventafel 2.

Die Kurven der Polarisationsentladung.

In den folgenden Tabellen sind, unter Berücksichtigung des Seite 10 erwähnten Umstandes, die Entladungspotentiale nur bis auf Centivolt wiedergegeben. Der Kürze halber habe ich denjenigen Daten, welche sich unmittelbar hintereinander wiederholen, die Zahl in Klammern hinzugefügt, welche angiebt, wie oft diese Daten

in Betracht zu ziehen sind. Nach je 8 Ablesungen der elektromotorischen Gegenkraft (ε), welche alle 20 Sekunden gemacht wurden, erfolgte die Messung der Temperatur (T).

Beobachtung 1a.

Kathode von 2.1 mm Dicke tauchte 1.5 cm tief in die Schmelze ein; polarisiert wurde mit 14 Ampère 1.5 Minuten lang.

Tabelle III.

T ° C	ε Volt	T ° C	ε Volt	T ° C	ε Volt	T ° C	ε Volt
451	2.21*		2.05		1.30**	450	0.18
	2.18*		1.98	451	1.27**		0.14
	2.17*(2)		1.95		1.22**		0.11
	2.16*	452	1.86		1.16**		0.10
	2.18*(2)		1.74		1.11**		0.07
447	2.17*		1.55		1.05**		0.05
	2.16*		1.42**		0.93		0.03
	2.14*		1.38**		0.78	453	0.01
	2.12		1.37**		0.44		0.01
	2.10		1.33**		0.25		

Beobachtung 2a.

Kathode von 1.5 mm Dicke tauchte 1.2 cm tief ein; Stromstärke des polarisierenden Stromes 14 Ampère; Dauer der Elektrolyse 2.5 Minuten.

Tabelle IV.

T ° C	ε Volt	T ° C	ε Volt	T ° C	ε Volt	T ° C	ε Volt
432	2.25*		2.17*		1.95		1.18
	2.23*(2)		2.16*(2)		1.87		1.11
	2.22*		2.15*		1.68		1.02
	2.20*		2.14*		1.55		0.87
	2.21*		2.12*		1.47		0.56
	2.20*(2)	438	2.11*(2)	436	1.40		0.14
	2.18*		2.10*		1.31	438	0.05
	2.19*		2.07		1.27		0.02
435	2.18*(3)		2.00		1.23		

Beobachtung 3 a.

Kathode, 2.1 mm dick, tauchte 1.3 cm tief ein; polarisiert wurde mit 13 Ampère 5 Minuten lang.

Tabelle V.

$T\,^0\,C$	εVolt	$T\,^0\,C$	εVolt	$T\,^0\,C$	εVolt	$T\,^0\,C$	εVolt
421	2.25*	422	2.12*(4)		1.95		1.11**
	2.21*		2.13*(4)		1.87		1.08**
	2.20*		2.12*	416	1.71		1.06**
	2.18*(2)	423	2.13*		1.51		1.01
	2.17*		2.12*		1.35**		0.95
417	2.16*(3)		2.11*(2)		1.31**	421	0.88
	2.17*		2.10*(2)		1.28**		0.76
	2.15*		2.09*(2)		1.25**		0.67
	2.17*	419	2.08*(2)		1.23**		0.48
	2.16*(2)		2.07*		1.21**		0.22
422	2.15*(4)		2.06*	420	1.20**		0.10
	2.14*(2)		2.03		1.17**		0.05
	2.13*(2)		2.00		1.15**	423	0.01

Beobachtung 4 a.

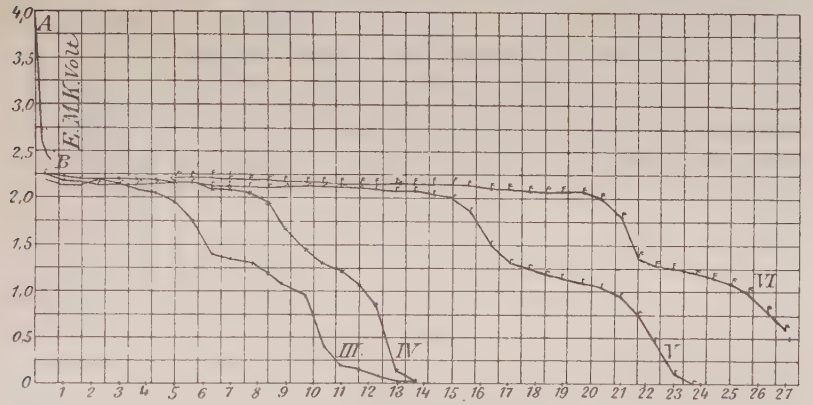
Kathode von 2.1 mm Durchmesser tauchte 1.4 cm tief ein; Stromstärke des polarisierenden Stromes betrug 12.5 Ampère; Dauer der Elektrolyse: 8 Minuten.

Tabelle VI.

$T\,^0\,C$	εVolt	$T\,^0\,C$	εVolt	$T\,^0\,C$	εVolt	$T\,^0\,C$	εVolt
412	2.28*		2.15*(4)		1.98		1.05
	2.26*	409	2.16*(3)		1.81		0.98
	2.24*		2.15*(6)	405	1.54		0.90
	2.23*		2.14*		1.37**		0.78
	2.22*(2)	409	2.13*(2)		1.32**	406	0.72
407	2.21*(2)		2.14*		1.29**		0.62
	2.20*(2)		2.13*		1.26**		0.34
	2.19*(4)		2.12*(3)		1.25**		0.22
405	2.18*(3)	407	2.11*(2)		1.24**		0.14
	2.19*(5)		2.12*		1.21**		0.08
405	2.18*(4)		2.10*	406	1.19**		0.05
	2.17*(2)		2.09		1.16**		0.02
	2.16*(3)		2.05		1.15**	405	0.01
408	2.15*(2)		2.03		1.11		

Die in Tabelle III—VI verzeichneten Daten sind auf Kurventafel 2 veranschaulicht.

Die Kurven verlaufen nach dem steilen Abfall längere Zeit (je nach der gröfseren oder kleineren Kapazität der angewandten Elektroden) beinahe parallel zur Abscissenachse. Innerhalb dieses Kurvenstückes befindet sich zweifelsohne der zu bestimmende Polarisationswert. Als solcher wurde das Mittel derjenigen Werte der



Kurventafel 2.

elektromotorischen Gegenkraft angenommen, die in den diesem Kurventeile angehörenden Zeiten fixiert wurden.[1] In den obenstehenden Tabellen sind die Daten, welche zur Ermittelung des Mittelwertes benutzt wurden, mit einem Sternchen * versehen.

Auf diese Weise wurde aus den vier Tabellen der Polarisationswert zu

2.17 Volt bei 450°, 2.18 Volt bei 434°,
2.14 „ „ 421°, 2.17 „ „ 408°

ermittelt. Derselbe entspricht der Natrium-Polarisation. An der Kathode kann man bei Unterbrechung der Beobachtung während der Entladung bis auf etwa 1.9 Volt metallisches Natrium deutlich wahrnehmen.

Von 2.1 bezw. 2 Volt fällt die Kurve steil ab bis auf ungefähr 1.4 Volt; dieselbe gleicht bis zu diesem Punkte durchaus der Ent-

[1] Eine Auswertung unter Zuhilfenahme der Differenzenquotienten $\left(\frac{\Delta \varepsilon}{\Delta z}\right)$ ist in diesem Falle unnötig, da die Zeitdifferenzen immer dieselben sind.

ladungskurve des Bleiakkumulators. Von ca. 1.3 Volt an erfährt die Polarisation mit der Zeit eine geringere Abnahme; die Kurve verflacht sich wieder, worauf bei etwa 1.1 Volt abermals ein rascher Abfall erfolgt und zwar bis auf etwa 0.25 Volt, von wo ab die Gröfse der elektromotorischen Kraft, mit der Zeit langsam abnehmend, sich dem Nullwerte nähert.

Der Wendepunkt in der Nähe von 1.3 Volt entspricht aller Wahrscheinlichkeit nach der Wasserstoffpolarisation; dafs er nicht so scharf ausgeprägt ist wie derjenige der Natriumpolarisation, ist nicht überraschend, da die mit Wasserstoff beladene Elektrode eine geringere Kapazität besitzt, als wenn sie mit Natrium beladen ist. Im allgemeinen sind ja Polarisationsmessungen in den Fällen, wo gasförmige Körper zur Abscheidung gelangen, schwieriger auszuführen als in jenen, wo die Elemente in festem Zustande abgeschieden werden. Dieser Umstand macht sich auch beim umgekehrten Prozesse, nämlich bei der Bestimmung der Zersetzungsspannung, sei es von Elektrolyten in wässeriger Lösung, wie Le Blanc[1] und Bose[2] es erwähnen, sei es bei geschmolzenen Elektrolyten, wie es mich die Erfahrung lehrte, in ungünstiger Weise fühlbar.

Berechnet man in gleicher Weise wie für den Natrium-Punkt den Mittelwert dieses zweiten Wendepunktes, so ergiebt sich aus den Kurven 1 a (2 a läfst ihn sehr undeutlich erkennen), 3 a und 4 a derselbe zu

1.26 Volt bei 452°, 1.20 Volt bei 418°, 1.24 Volt bei 405°.[3]

Diese Daten können indes nur zu Vergleichszwecken dienen.

Wenn auch einerseits die Gröfse der Wasserstoffpolarisation bei der Elektrolyse geschmolzenen Natriumhydroxyds nach den vorläufigen Messungen in Anbetracht des unregelmäfsigen Verlaufes der Kurven in deren unterem Teile stark angezweifelt werden kann, so mufs andererseits doch zugegeben werden, dafs in qualitativer Hinsicht die Existenz eines zweiten Punktes hiermit nachgewiesen ist, und können Zweifel nur betreffs der Auslegung dieses Punktes vorhanden sein.

Zu berücksichtigen wäre sodann noch ein Wendepunkt der Kurve unterhalb 0.25 Volt, auf dessen Interpretation ich mich jedoch einer Behauptung enthalten möchte. Ich vermute, dafs dieser

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **12**, 333.

[2] *Zeitschr. Elektrochem.* **5**, 153.

[3] Die hierbei in Betracht gezogenen Daten sind mit einem Doppelstern ** versehen.

letztere Wendepunkt durch einen anodischen Vorgang bedingt ist; zu dieser Vermutung gelangte ich auf Grund der Resultate der Messungen der anodischen Zersetzungswerte; in dem überaus reichlichen Kurvenmateriale, das mir zu Gebote steht, habe ich des öfteren einen Knickpunkt in der Nähe von 0.25 Volt beobachtet.

B. Bestimmungen der Zersetzungsspannung.

Die Ermittelung der Zersetzungsspannung geschah nach der Methode von Le Blanc, sowie derjenigen nach Nernst-Glaser-Bose, welche gestattet, die Vorgänge an der Kathode und Anode getrennt verfolgen zu können; diese letztere kam bei meinen Versuchen weitaus öfter zur Anwendung als die Methode von Le Blanc.

Schaltung.

Dieselbe ist aus dem nachstehenden Schema ersichtlich.

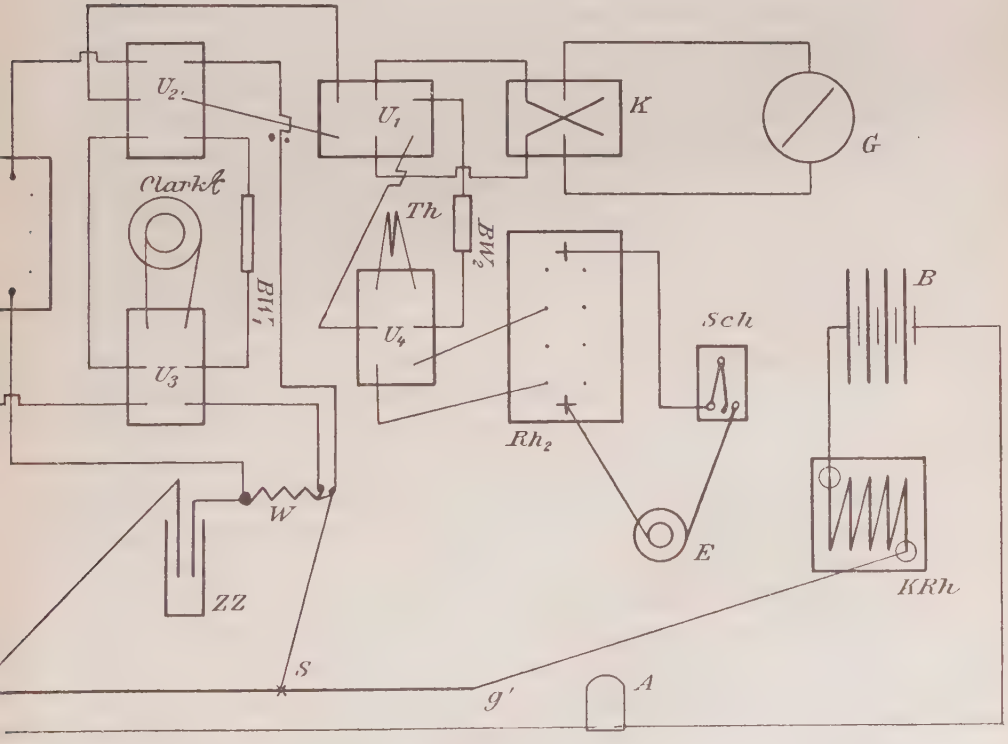


Fig. 4.

Der Zersetzungsstrom wurde einer Batterie *(B)* von 4 in Serie geschalteten Akkumulatoren entnommen, und konnten nach Bedarf 4 oder 8 Volt eingeschaltet werden. Als Stromschlüssel diente der Kurbelrheostat *KRh.* Zur Erlangung einer allmählich ansteigenden Spannung wurde ein Gefällsdraht aus Nickelin von 2.3 mm Stärke verwendet, von dessen einem Ende *g* einerseits und dem Schleifkontakt *S* andererseits zur Zersetzungsquelle abgezweigt wurde. Zwischen Batterie und Gefällsdraht war ein rohes Ampèremeter *A* geschaltet zur ungefähren Messung der Intensität des der Batterie entnommenen Stromes.

Als Hauptmessinstrument kam ein Despretz-d'Arsonval'sches Galvanometer in Anwendung, mit Hilfe dessen die Spannung der Zersetzungszelle, die Stärke des dieselbe durchfliefsenden Stromes und schliefslich die elektromotorische Kraft des Thermoelementes gemessen wurde. Der Abstand der Skala von dem Spiegel des Galvanometers betrug ca. 1.8 m und die Empfindlichkeit des Instrumentes unter diesen Umständen $1.6 \cdot 10^{-6}$ Volt pro Ausschlag eines Skalenteiles. Für die in den einzelnen Stromkreisen zu messenden Ströme mufste das Galvanometer nach Mafsgabe der erforderlichen Empfindlichkeit mit passenden Widerständen belastet werden. Im Hauptstromkreise wurde dasselbe (als Spannungsmesser) mittels eines Graphitwiderstandes belastet, der im Schaltungsschema mit BW_1 bezeichnet ist. Derselbe wurde zweckmäfsig so grofs gewählt, dafs ein Ausschlag von einem Skalenteil annähernd 0,01 Volt entsprach. Mit dieser Empfindlichkeit wurden Spannungen bis auf etwa 4 Volt gemessen. Aufserdem hatte ich mir einen zweiten Graphitwiderstand hergestellt, mit welch' letzterem belastet das Galvanometer pro 1 Skalenteil annähernd 0.005 Volt anzeigte; dieser Widerstand kam zur Benutzung bei Messungen, wo im vorhinein keine höheren Spannungen als etwa 2 Volt gemessen werden sollten.

Zur Messung des durch die Zelle gesandten Stromes wurde nach dem Vorschlage von Herrn Prof. Lorenz folgende Anordnung getroffen. Mit der Zelle in Serie geschaltet war ein Widerstand W, als welcher je nach Bedarf von gröfserer oder geringerer Empfindlichkeit des Galvanometers 0.1 oder 0.001 Ohm benutzt wurde. Über diesem Widerstande wurde die Stromstärke in Volt gemessen. Der Stöpselrheostat *(Rh_1)* von 1000—10 000 Ohm diente schliefslich dazu, die Empfindlichkeit des Galvanometers nach Wunsch noch weiter zu ändern. Um die Ausschläge der Stromstärke in Ampère berechnen zu können, war durch eigens zu diesem Zwecke ausge-

führte Messungen das Instrument mit seinen verschiedenen Empfindlickkeiten in Volt und Ampère geaicht worden. Die Ampère ergeben sich durch Multiplikation der gemessenen Volt mit 10, bezw. mit 1000, je nachdem das Galvanometer über 0.1 oder 0.001 Ohm geschaltet war. Mit dieser Anordnung konnte die Empfindlichkeit des Instrumentes zwischen $1.6 \cdot 10^{-5}$ und $7 \cdot 10^{-2}$ Ampère pro 1 Skalenteil beliebig geändert werden. Eine gröfsere Empfindlichkeit anzuwenden ist wegen der relativ grofsen Stromstärke infolge des geringen Widerstandes des geschmolzenen Natriumhydroxyds — er betrug in den von mir angewandten Zellen im Minimum 1 Ohm, im Maximum 6 Ohm — nicht angängig. Eine Vergröfserung des Widerstandes könnte in einem solchen Falle, wo Metall als Zellenmaterial verwendet werden mufs, nur erreicht werden durch Anwendung einer entsprechend gröfseren Zersetzungszelle. Um den Widerstand jedoch merklich zu vergröfsern, bedarf es bereits solcher Dimensionen des Troges, dafs unter diesen Umständen andere Mängel sich bemerkbar machen. In den Stromkreis vor den Trog einen Ballastwiderstand einzuschalten ist bei obiger Anordnung unstatthaft, da die mit dem Galvanometer ermittelten Werte der Stromintensität dadurch fehlerhaft würden.

Zur Messung der elektromotorischen Kraft des Thermoelementes mufste die Empfindlichkeit des Galvanometers gleichfalls mittels eines Graphitwiderstandes BW_2 verringert werden. Auch hier erwies es sich als zweckmäfsig, zwei Widerstände zur Hand zu haben. Der eine wurde so bemessen, dafs nach dessen Einschaltung das Galvanometer pro Skalenteil ungefähr 0.01 Millivolt anzeigte; auf Temperaturgrade berechnet ist das rund 1^0 pro 1 Skalenteil. Zur Messung der höheren Temperaturen mufste das Instrument noch unempfindlicher gemacht werden; der hierfür bestimmte Widerstand ward so gewählt, dafs das Galvanometer, mit letzterem belastet, pro 1 Skalenteil 0.1 Millivolt = ca. 10^0 zeigte.

Mittels des Umschalters U_1 konnte das Galvanometer einerseits in den Hauptstromkreis, andererseits in den Thermoelementstromkreis geschaltet werden. Der Umschalter U_2 bezweckte die Verbindung des Galvanometers mit dem einen Ende des Gefällsdrahtes und dem Schleifkontakt, über dem sich die Zelle befand, sowie die Schaltung des Galvanometers über den Widerstand W zur Messung der Intensität des durch die Zelle fliefsenden Stromes. Der dritte Umschalter U_3 diente dazu, das Mefsinstrument einerseits mit dem Aichungs-Clark, andererseits mit dem Gefällsdrahte zu verbinden.

Durch den Umschalter U_4, der dem Thermoelementsystem angehört, wurde das Galvanometer mit dem Thermoelement und zur Aichung des ersteren mit dem Aichungselemente E, einem Trockenelemente, verbunden, das durch den Rheostaten Rh_2 von 10 000 Ohm mittels des Stromschlüssels *Sch* geschlossen wurde; von dem Rheostaten wurde über 100, bezw. 10 Ohm zum Galvanometer abgezweigt.

Schliefslich ist noch der Stromwender K zu erwähnen, mit welchem sämtliche Ausschläge kommutiert werden konnten.

Zersetzungszelle. Elektroden.

Hauptbedingung für die Ermittelung richtiger Werte bei der Bestimmung von Zersetzungsspannungen gelöster oder geschmolzener Elektrolyte ist die Anwendung unangreifbarer Elektroden. Die Frage nach einem geeigneten Elektrodenmaterial für die Ausführung der genannten Bestimmungen am geschmolzenen Ätznatron gestaltet sich, wie schon erwähnt,[1] recht schwierig, da infolge der hohen Temperatur ein Angriff der Elektroden noch befördert wird. Als Elektrodenmaterial kam fast ausschliefslich Eisen und Platin zur Verwendung. Über das Verhalten des Eisens im geschmolzenen Ätznatron ist bereits gesprochen. Was das Platin betrifft, ist zu bemerken, dafs sich dasselbe meiner Erfahrung nach als Elektrodenmaterial weniger eignet als das Eisen. Auch das Platin wird von geschmolzenem Natriumhydroxyd angegriffen, und ergeben sich deshalb zwischen den beiden Elektroden (Platinschale und Platindraht) Spannungsdifferenzen. Dieselben erreichen zwar keineswegs die Höhe derjenigen, welche beim Eisen vor Eintritt des passiven Zustandes beobachtet wurden, doch ist am Platin ein eigentliches Passivwerden nicht wahrgenommen worden. Ich habe an drei Versuchen mit diesem Metall beobachtet, dafs die höheren Spannungen bei ca. 0.2 Volt liegen; manchmal sinken dieselben auf 0.05 Volt, um aber in der nächsten Zeit wieder zu steigen.

Prinzipiell mufs zugestanden werden, dafs auch beim Platin der passive Zustand sich einmal einstellen würde, doch ist die hierzu erforderliche Zeit — selbst bei höherer Temperatur — eine unvergleichlich längere als beim Eisen. Dies hängt mit der geringeren Löslichkeit des Platins in der Natriumhydroxyd-Schmelze eng zusammen. Liebenow und Strasser[2] haben neben dem Eisen auch

[1] Siehe S. 7.

[2] l. c.

andere Metalle, wie z. B. das Nickel und das Silber, auf ihr Verhalten in der Ätzkalischmelze geprüft, wobei sie feststellten, dafs auch diese Metalle im geschmolzenen Ätzalkali passiv werden. Die Kurven, welche die Änderung der Einzelpotentiale nach der Zeit und der Temperatur angeben, lassen ersehen, dafs das Potential des passiven Nickels mit der Zeit und Temperatur stärker schwankt als das passive Eisen; beim Silber ist diese Schwankung gröfser als beim Nickel. So dürften auch beim Platin, das in der Spannungsreihe nahe dem Silber seinen Platz hat, die von mir beobachteten — stets immer wieder auftretenden — Spannungsdifferenzen zwischen den beiden Elektroden auf die Änderung des Platinpotentials mit der Zeit und Temperatur zurückzuführen sein. Zur Zeit ist jedoch das Platin nach dieser Richtung hin noch nicht untersucht.

In dem Falle, wo Eisen als Elektrodenmaterial Verwendung fand, bildete die Zersetzungszelle ein gestanzter Eisentiegel, wie er

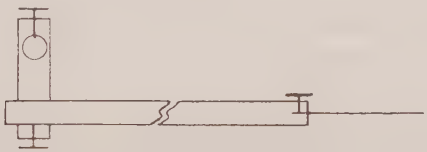


Fig. 5.

bereits bei den Polarisationsmessungen angewandt worden; aufserdem wurden später zu demselben Zwecke cylinderförmige Tiegel, aus Schmiedeeisen hergestellt, benutzt, die vor den gestanzten Tiegeln ihrer geeigneteren Form wegen den Vorzug besafsen, die Schmelze vor den Verbrennungsgasen leichter schützen zu können. Dieselben hatten folgende Dimensionen: Höhe 15.8 cm, innerer Durchmesser 3.8 cm, Wandstärke 0.5 cm.

Bei den Messungen der Zersetzungswerte nach der Methode von Nernst diente die Zersetzungszelle gleichzeitig als „grofse“ polarisierbare Elektrode, die Glaser als „Arbeitselektrode“ bezeichnet (als Anode bei der Bestimmung der kathodischen, als Kathode bei der Ermittelung der anodischen Zersetzungspunkte). Als „kleine“ Elektrode, nach Glaser „Versuchselektrode“ genannt, benutzte ich feine Nähnadeln, welche in einem 45 cm langen und 3 mm dicken Eisenstab mittels Schraube befestigt wurden (s. Figur 5). Derselbe wurde an seinem oberen Ende mit Hilfe einer Klemmschraube in den Stromkreis geschaltet. Zur Vermeidung von Thermoströmen,

hervorgerufen durch eine übermäfsige Erwärmung der Verbindungsstelle Eisenstab—Klemmschraube mit Kupferdraht mufste der senkrecht über dem Tiegel stehende Eisenstab eine gewisse Länge haben; 40 cm erwiesen sich als vollkommen genügend. Die leitende Verbindung des gestanzten Tiegels geschah durch einen angenieteten Eisenblechstreifen, diejenige des Eisencylinders durch einen dicken Eisendraht, der an dem oberen Teile des Cylinders, in den ein Gewinde eingefeilt worden, mehrfach um denselben gewickelt wurde.

Bei den Untersuchungen mit Platinelektroden benutzte ich als Zersetzungszelle Platinschalen; bei den Bestimmungen nach Le Blanc fanden dünne Platindrähte als Elektroden Verwendung, während bei denjenigen nach Nernst die Platinschale, an welche ein längerer Platindraht angeschweifst war, die Arbeitselektrode, ein dünner Platindraht die Versuchselektrode darstellte. Um die Verbindungsstellen der Platindrähte mit den Kupferdrähten einer höheren Temperatur nicht auszusetzen, war das eine Ende der ersteren, welches in die Schmelze tauchte, rechtwinkelig umgebogen, so dafs die Verbindungsstellen abseits der Platinschale zu stehen kamen.

Heizvorrichtung.

Als solche diente in allen Fällen der S. 8 skizzierte Fletcher-Ofen nebst Fletcher-Brenner, bezw. Gebläse.

Bei Anwendung der Eisencylinder wurden dieselben, aufsen mit einer dicken Schichte von Kaolin bestrichen, auf den Boden des Ofens gestellt. Der obere aus dem Ofen ragende Teil des Cylinders war mit Asbestplatten und einer Manschette aus Asbestpapier umgeben, um die Schmelze vor den Ofengasen möglichst zu schützen. Eine ähnliche Anordnung wurde getroffen bei Anwendung von Platinschalen als Schmelztrog.

Temperaturmessung.

Dieselbe geschah mit Hilfe desselben Thermoelementes, welches bei den Polarisationsmessungen benutzt wurde. Statt des eisernen Umhüllungsrohres zum Schutze des die Lötstelle umgebenden Glasrohres wurde ein solches aus reinem Silber angewandt, welches dem Glasrohre genau angepafst war.

Gang der Messungen.

Nachdem das Galvanometer in den verschiedenen Stromkreisen geaicht, in der Zersetzungszelle konstante Temperatur, Passivität u. s. w.

beobachtet worden, wurde mit den Messungen begonnen. Der Reihenfolge nach wurde bei allen Beobachtungen eines Versuches Temperatur, elektromotorische Kraft und Stromstärke bestimmt unter Kommutierung sämtlicher Ausschläge.

Da sich auch bei konstant gehaltener elektromotorischer Kraft der stationäre Zustand des Stromes nur langsam ausbildet — eine Thatsache, auf welche bereits v. Helmholtz, sodann Glaser,[1] Bose,[2] Gockel[3] hingewiesen haben —, so war es behufs Erlangung vergleichbarer Resultate unerläfslich, einen Zeitpunkt nach Schlufs des Stromes zu wählen, in welchem jeweilen die Stromstärke gemessen wurde. Bei meinen Untersuchungen wurde der Ausschlag der Stromstärke alle 3 Minuten nach Stromschlufs abgelesen. Bei den meisten Versuchen habe ich jedoch den Strom während der ganzen Beobachtungsdauer einer Bestimmung überhaupt nicht unterbrochen, nachdem ich mich durch einige Versuche überzeugt hatte, dafs die Schwankungen der Intensität dadurch sogar ein wenig vermindert werden, und dafs überdies der Charakter der Zersetzungskurven hierdurch nicht beeinträchtigt wird. Zwar verlaufen die den Beobachtungen ohne Stromunterbrechung angehörenden Kurven ein wenig flacher, dafür aber regelmäfsiger als diejenigen, welche die Beobachtungen mit Stromunterbrechung ergeben.

Die gefundenen Daten wurden zu einer Kurve graphisch aufgezeichnet, in welcher die Gröfsen der elektromotorischen Kraft in Richtung der Abscissenachse, die der Intensität als Ordinatenwerte aufgetragen sind. Die Ermittelung der Zersetzungswerte geschah in derselben Art, wie dies Glaser bei seinen Arbeiten gethan hat. Je zwei benachbarte, oberhalb und unterhalb des Zersetzungspunktes liegenden Beobachtungspunkte wurden durch eine Linie verbunden; der Schnittpunkt beider Linien ward als der zu bestimmende Zersetzungspunkt angenommen.

Für die Ausschläge der elektromotorischen Kraft ist die entsprechende Skalenkorrektion vorgenommen worden.[4] Bei den Ablesungen der Stromstärke ist von einer solchen Abstand genommen, da die Korrektionsgröfse meist innerhalb der Beobachtungsfehler liegt, welche durch die Schwankungen der Stromstärke bedingt werden.

[1] Diss. Göttingen; *Zeitschr. Elektrochem.* **4**, 355. 373. 424. [2] l. c.

[3] *Zeitschr. phys. Chem.* **32**, 611—613.

[4] Dieselbe ist jedoch, wie leicht einzusehen, für die zu erreichende Genauigkeit einer (ganzen) Beobachtung unwesentlich.

Bestimmungen nach Le Blanc.

Dieselben wurden in einer Platinschale als Trog mit Eisenelektroden sowohl als auch mit Platinelektroden ausgeführt. Im ersten Falle dienten hierzu zwei Elektroden, deren Abbildung und Beschreibung auf Seite 29 gegeben ist; dieselben waren in einem R. Lorenz'schen Elektrodenhalter[1] eingeschraubt, welcher mittels Klammer und Stativ in einer Höhe von etwa 40 cm über der Platinschale gehalten wurde.

Die folgenden 2 Messungsreihen, die ganz willkürlich einer gröfseren Anzahl entnommen sind, ergeben die nach der in Rede stehenden Methode gewonnenen Daten.

Bezüglich der Ampèrezahlen erwähne ich, dafs die 4. Dezimale nur im Sinne einer Korrektur der Milliampère angeführt ist. Diese Bemerkung bezieht sich auch auf alle folgenden Bestimmungen.

Beobachtung 1 b.

Elektroden: dünne Platindrähte.

Tabelle VII.

$T°$ C	E.M.K.	J	$T°$ C	E.M.K.	J
390	0.105	0.0016	389	1.461	0.0002
390	0.206	0.0016	391	1.565	0.0003
390	0.317	0.0016	392	1.618	0.0006
392	0.416	0.0016	392	1.727	0.0041
391	0.502	0.0016	392	1.807	0.0072
391	0.594	0.0016	389	1.908	0.0089
394	0.687	0.0014	388	1.999	0.0145
394	0.773	0.0014	391	2.122	0.0175
391	0.857	0.0015	391	2.228	0.0220
388	0.950	0.0015	392	2.327	0.0495
388	1.038	0.0014	392	2.454	0.106
388	1.134	0.0017	390	2.550	0.153
387	1.246	0.0017	388	2.678	0.200
387	1.362	0.0019	387	2.851	0.288
389					

In dieser Tabelle, sowie in den folgenden bedeutet T die Temperatur in Celsiusgraden, E.M.K. die elektromotorische Kraft in Volt, und J die Stromstärke in Ampère.

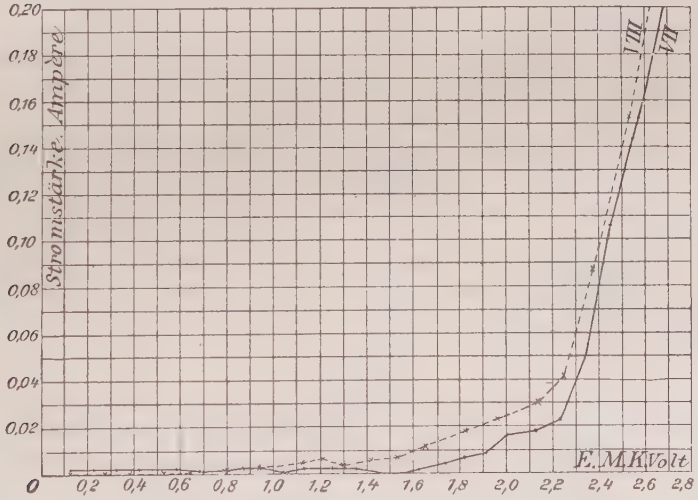
[1] *Zeitschr. Elektrochem.* 4, 359.

Beobachtung 2b.

Elektroden: Eisennadeln.

Tabelle VIII.

$T°C$	E.M.K.	J	$T°C$	E.M.K.	J
385	0.125	0	392	1.530	0.0067
386	0.294	0.0003	392	1.648	0.0110
388	0.391	0.0003	392	1.818	0.0175
388	0.541	0.0002	392	1.955	0.0220
388	0.661	0.0009	391	2.125	0.030
388	0.799	0.0013	391	2.246	0.042
388	0.932	0.0020	391	2.377	0.088
388	1.116	0.0044	392	2.530	0.153
389	1.208	0.0047	392	2.652	0.217
390	1.303	0.0040	391	2.814	0.302
392	1.418	0.0063	392		



Kurventafel 3 zu Tabelle VII und VIII.

Während der Elektrolyse beobachtet man von etwa 1.1 Volt an das Auftreten von Sauerstoffbläschen an der Anode, während an der Kathode Wasserstoff frei wird. Bei Spannungen von 2.3 Volt an kann man sich auch von der Anwesenheit des abgeschiedenen Natriums durch Lüften der eintauchenden Kathode überzeugen. Das an derselben haftende, durch die Schmelze erhitzte Natrium

verbrennt momentan, sobald es mit der Luft in Berührung kommt, unter Funkenerscheinung.

Aus den Kurvenbildern geht deutlich die Existenz eines Zersetzungspunktes hervor, der in dem einen Falle zu 2.23 Volt bei 391°, in dem anderen zu 2.25 Volt bei derselben Temperatur bestimmt wurde. Derselbe entspricht der Spannung, bei welcher Natriumionen in gröfserer Menge herauszuelektrolysieren beginnen. Aus dem Kurventeile unterhalb des Zersetzungspunktes, der in allen beobachteten Fällen mehr oder weniger unregelmäfsig verläuft, ist ein weiterer charakteristischer Knickpunkt nicht zu ersehen; die Kurve verläuft im allgemeinen sich stetig krümmend.

Zersetzungskurven, welche sich aus Beobachtungen bis zu 4 Volt ergaben, wiesen in ihrem oberen Bereiche keine Knicke auf.

Bestimmungen nach Nernst-Glaser-Bose.

Die Versuchsanordnung sowie der Gang der Messungen ist bereits im vorhergehenden beschrieben worden. Es erübrigt daher nur die Angabe der erhaltenen Resultate nebst einigen die Ausführung der Versuche betreffenden Einzelbemerkungen.

Ermittelung des kathodischen Zersetzungswertes.

Beobachtung 3b.

Kathode war eine Eisennadel von 0.4 mm Dicke, welche 8 mm tief in die Schmelze eintauchte; als Anode diente ein gestanzter Eisentiegel.

Die Empfindlichkeit des Galvanometers betrug für die Messung der Stromstärke $1.6 \cdot 10^{-3}$ Ampère, für die Messung der elektromotorischen Kraft 0.0051 Volt pro Skalenteil.

Tabelle IX.

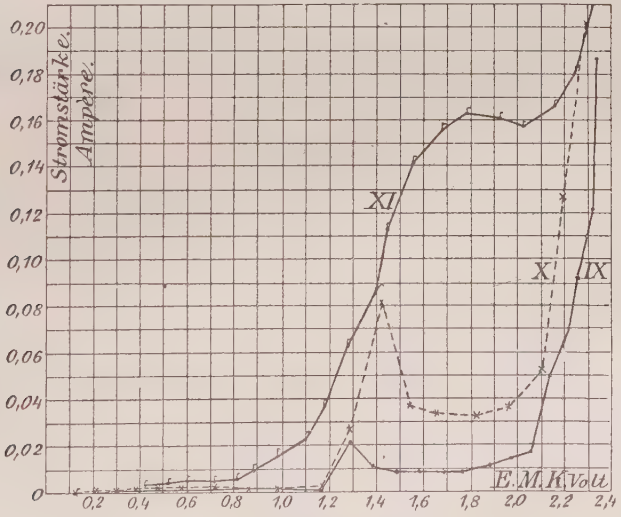
T ° C	E.M.K.	J	T ° C	E.M.K.	J
388	0.164	0	390	1.489	0.0089
387	0.237	0.0003	391	1.591	0.0089
386	0.319	0.0005	391	1.689	0.0089
384	0.411	0.0007	391	1.773	0.0089
388	0.494	0.0005	390	1.890	0.0113
390	0.591	0.0008	388	1.977	0.014
392	0.701	0.0008	387	2.058	0.016
391	0.789	0.0008	389	2.130	0.050
388	0.871	0.0005	391	2.213	0.070
386	1.013	0.0003	391	2.307	0.122
384	1.145	0.0010	389	2.326	0.186
385	1.293	0.0210	390	2.422	0.375
388	1.387	0.0110	391		

Beobachtung 4 b.

Kathode: Eisennadel 0.6 mm stark, 31 mm tief eintauchend; Anode: Eisencylinder. Empfindlichkeit des Galvanometers: $1.6 \cdot 10^{-3}$ Ampère, bezw. 0.01287 Volt pro Skalenteil.

Tabelle X.

T ° C	E.M.K.	J	T ° C	E.M.K.	J
388	0.117	0	390	1.287	0.027
392	0.211	0.0005	389	1.418	0.081
394	0.297	0.0008	391	1.540	0.037
391	0.383	0.0015	392	1.664	0.034
390	0.468	0.0015	393	1.819	0.032
394	0.582	0.0015	394	1.961	0.036
392	0.713	0.0015	395	2.095	0.053
389	0.863	0.0013	391	2.190	0.130
389	0.988	0.0013	393	2.293	0.237
389	1.159	0.0015	395	2.398	0.387



Kurventafel 4.

Der Verlauf der beiden Zersetzungskurven ist aus Kurventafel 4 zu ersehen.

Aus diesen Beobachtungen geht hervor, dafs bei der Zersetzung des geschmolzenen Natriumhydroxyds zwei kathodische Zersetzungspunkte auftreten, von denen der niedrigere dem Entladungspotential

der Wasserstoffionen, der höhere derjenigen Spannung entspricht, bei welcher Natriumionen herauselektrolysiert werden. Der erstere ist zu 1.15 Volt bei 385°, bezw. 1.16 bei 390°, der letztere zu 2.06 und 2.085 Volt bei 389° bezw. 395° bestimmt worden.

Diese kathodischen Zersetzungskurven verlaufen den von Bose erhaltenen anodischen Kurven für gesättigte Oxalsäurelösung durchaus analog; sie lassen ersehen, dafs die Stromstärke im Intervall der beiden Knickpunkte (1.2—2.1 Volt) bei ansteigender Spannung abfällt, bezw. konstant bleibt. Die Erklärung Bose's, wonach dieses merkwürdige Verhalten durch Ionenmangel in der Gegend der kleinen Elektrode bedingt wird, erscheint mir auch auf den vorliegenden Fall anwendbar und befriedigend.

Es darf nicht unerwähnt bleiben, dafs bisweilen diese Zersetzungsknicke nicht so deutlich zu Tage treten, als es für die exakte Ermittelung der Zersetzungswerte erforderlich ist. Ein Beispiel hierfür bietet folgende Beobachtung.

Beobachtung 5 b.

Kathode war eine Eisennadel von 0.5 mm Dicke und tauchte 12 mm ein; Anode: Eisencylinder. Die Empfindlichkeit des Mefsinstrumentes betrug 0.0120 Volt, bezw. $8.3 \cdot 10^{-3}$ Ampère pro Ausschlag von einem Skalenteil.

Tabelle XI.

T ° C	E.M.K.	J	T ° C	E.M.K.	J
392	0.123	0	388	1.369	0.088
390	0.227	0	388	1.451	0.113
386	0.330	0.0014	387	1.554	0.141
386	0.408	0.0025	389	1.683	0.155
387	0.521	0.0040	390	1.786	0.163
387	0.599	0.0050	390	1.910	0.161
389	0.706	0.0050	388	2.019	0.157
388	0.807	0.0058	388	2.154	0.167
389	0.893	0.0098	387	2.253	0.182
389	0.982	0.015	386	2.329	0.241
389	1.104	0.022	389	2.458	0.397
389	1.181	0.037	391	2.524	0.453
389	1.283	0.063	390	2.625	0.578
			387		

Auch diese Kurve (Kurventafel 4) läfst unzweifelhaft zwei Zersetzungsknicke erkennen; doch sind dieselben nicht so prägnant,

und eine Auswertung der charakteristischen Punkte (nach der graphischen Methode etwa) fällt schwer, da sich hiernach sehr verschiedene Werte (0.8, 1.02, 2.02, 2.07, 2.24 Volt) ergeben, welche der willkürlichen Auswahl ausgesetzt sind.

Tabelle XII und Kurventafel 5 ergeben die Daten einer Beobachtung, welche unter Anwendung von Platinelektroden ausgeführt worden. Dieselbe ist ebenfalls, wie auch die früheren, einer gröfseren Anzahl entnommen.

Beobachtung 6 b.

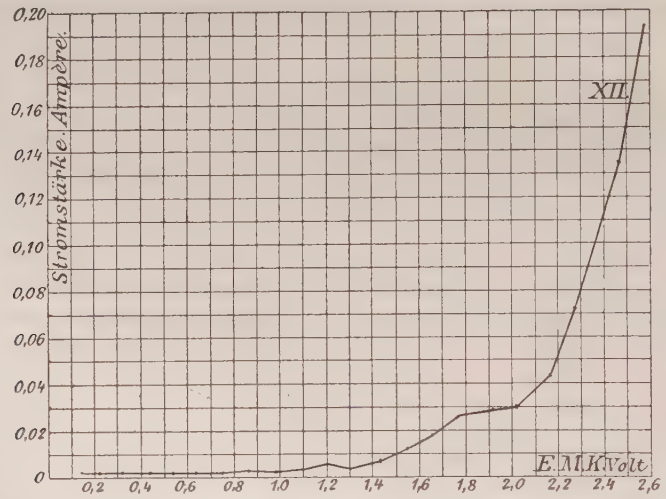
Kathode: Platindraht von 0.3 mm Stärke, tauchte 1 cm tief ein. Anode: Pt-Schale. Empfindlichkeit des Galvanometers: 0.0116 Volt, bezw. $3.5 \cdot 10^{-4}$ Ampère pro Skalenteil.

Tabelle XII.

T ° C	E.M.K.	J	T ° C	E.M.K.	J
385	0.128	0.0007	391	1.307	0.0039
386	0.212	0.0007	391	1.426	0.0070
384	0.314	0.0007	391	1.546	0.012
384	0.431	0.0007	390	1.666	0.018
384	0.525	0.0007	390	1.782	0.026
388	0.637	0.0007	391	1.907	0.029
387	0.749	0.0010	391	2.019	0.030
390	0.870	0.0016	390	2.171	0.044
390	0.985	0.0021	392	2.276	0.072
390	1.100	0.0028	392	2.456	0.133
389	1.201	0.0048	391	2.553	Aus der Skala
			394		

Aus dem Kurvenbild ist nur ein Zersetzungsknick deutlich ersichtlich und zwar der Natriumknick, der sich in diesem Falle zu 2.12 Volt ergab. In ihrem unteren Teile, zwischen 0.8 und 1.4 Volt verläuft die Kurve in allen beobachteten Fällen unregelmäfsig und läfst einen charakteristischen Punkt in der Nähe von 1.1 Volt nicht erkennen. Diesbezüglich liegt die Vermutung nahe, dafs das Platin den Wasserstoff absorbiert — möglicherweise entsteht eine Platin-Wasserstoff-Verbindung — wodurch das Nichtauftreten eines Knickes, wie er sich an Eisenkathoden ergiebt, erklärt ist. Diese Vermutung gewinnt darin eine Stütze, dafs bei allen kathodischen Zersetzungskurven, die sich aus den Beobachtungen mit Platinelektroden er-

gaben, stets zwischen 1.3 und 1.5 Volt — in Kurve XII zwischen 1.3 und 1.4 Volt — ein stärkeres Ansteigen wahrzunehmen ist, welches einem, allerdings sehr schwachen „Knicke“ gleichkommt und dadurch bedingt ist, dafs Wasserstoffionen von besagtem Punkte aus in gröfserer Menge herauselektrolysieren. Dafs dieser Punkt in diesem Falle höher liegt als der mit Eisenelektroden zu 1.15 Volt



Kurventafel 5.

bei 385° ermittelte, erklärt eben die Annahme von der Absorption des Wasserstoffs durch das Platin vollends. Eine solche Absorption wird für die herauszuelektrolysierenden Ionen stets eine Hemmung, eine Verzögerung bedeuten. Solange Platin den Wasserstoff absorbiert, wird ein Knick, bezw. ein erheblicheres Ansteigen der Kurve nicht wahrzunehmen sein; derselbe wird erst dann eintreten, sobald die Platinkathode mit absorbiertem Wasserstoff gesättigt ist.

Ermittelung des anodischen Zersetzungswertes.

Beobachtung 7 b.

Als anodische Versuchselektrode diente eine Eisennadel von 0.5 mm Dicke, welche 15 mm tief in die Schmelze tauchte; die Kathode bildete der als Zersetzungszelle angewandte cylindrische Eisentiegel.

Empfindlichkeit des Galvanometers: 0.0051 Volt, beziehungsweise $1.62 \cdot 10^{-3}$ Ampère pro Ausschlag eines Skalenteiles.

Tabelle XIII.

T ° C	E.M.K.	J	T ° C	E.M.K.	J
394	0.047	0.0016	394	0.808	0.024
395	0.083	0.0041	394	0.870	0.023
395	0.120	0.0081	394	0.953	0.023
395	0.161	0.017	394	1.048	0.018
392	0.195	0.028	394	1.128	0.016
396	0.236	0.0405	396	1.189	0.018
399	0.298	0.034	393	1.329	0.028
398	0.352	0.037	393	1.416	0.059
395	0.403	0.038	392	1.486	0.104
396	0.458	0.038	396	1.551	0.146
394	0.508	0.036	396	1.620	0.224
396	0.564	0.032	395	1.700	0.339
396	0.634	0.028	395	1.794	0.423
398	0.710	0.024	395		

Beobachtung 8 b.

Dieselbe Anordnung wie in Beobachtung 7 b. Die Versuchselektrode tauchte 12 mm tief ein.

Empfindlichkeit des Galvanometers: 0.0052, bezw. $1.62 \cdot 10^{-3}$ pro Ausschlag von einem Skalenteil.

Tabelle XIV.

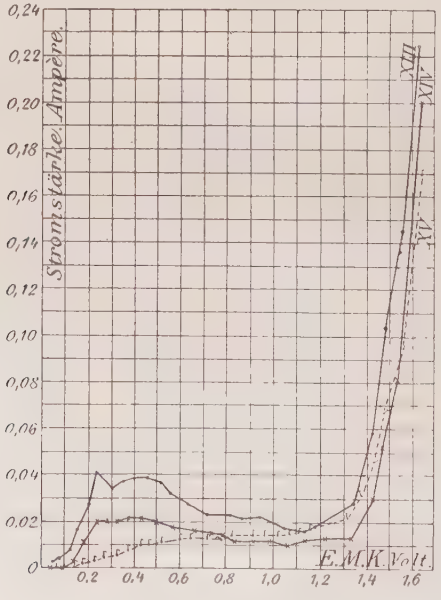
T ° C	E.M.K.	J	T ° C	E.M.K.	J
389	0.038	0	395	0.840	0.011
391	0.086	0.0004	393	0.907	0.011
392	0.128	0.0032	390	0.985	0.010
391	0.182	0.011	391	1.056	0.010
392	0.240	0.020	392	1.144	0.012
391	0.285	0.020	392	1.221	0.014
391	0.332	0.020	395	1.328	0.014
391	0.384	0.021	394	1.420	0.030
391	0.436	0.021	393	1.481	0.052
388	0.499	0.020	393	1.529	0.082
389	0.580	0.018	393	1.642	0.200
393	0.676	0.016	393	1.768	0.349
394	0.738	0.015	394	1.862	Aus der Skala
395	0.791	0.014	394		

Beobachtung 9 b.

Anordnung und Empfindlichkeit des Galvanometers wie in Beobachtung 8 b.

Tabelle XV.

T ° C	E.M.K.	J	T ° C	E.M.K.	J
397	0.064	0.0004	394	0.908	0.013
397	0.127	0.0008	396	0.960	0.013
397	0.167	0.0015	396	1.016	0.013
396	0.215	0.0032	398	1.075	0.014
396	0.270	0.0055	397	1.121	0.015
396	0.316	0.0071	396	1.162	0.017
397	0.373	0.0085	397	1.262	0.020
397	0.425	0.0100	396	1.306	0.022
397	0.472	0.0102	396	1.374	0.031
398	0.520	0.011	396	1.427	0.046
396	0.595	0.012	398	1.480	0.067
397	0.652	0.012	399	1.551	0.095
397	0.723	0.012	395	1.638	0.171
396	0.782	0.012	395	1.778	0.311
396	0.845	0.013	395	1.873	Aus der Skala



Kurventafel 6.

Tafel 6 veranschaulicht den Verlauf der anodischen Zersetzungskurven.

Aus den angeführten Daten ergeben sich zwei Zersetzungsknicke, von denen der höher gelegene zu 1.31 Volt bei 393° und 1.33 Volt bei 395° bestimmte mit grofser Deutlichkeit hervortritt, während der niedrigere aus Tabelle XIV und XIII zu 0.11 und 0.12 Volt bei 395° bezw. 392° ermittelte weniger ausgeprägt ist und bisweilen, wie dies Tabelle XV und Kurve XV zeigen, beinahe gänzlich ausbleibt. Zweifelsohne entspricht der ersterwähnte Zersetzungswert dem Entladungspotential der Hydroxylionen. Bezüglich der Deutung des niedrigeren Knickes liegt der Gedanke nahe, denselben der Entladung von doppelt geladenen Sauerstoffionen zuzuschreiben, deren Existenz Glaser bei der elektrolytischen Zersetzung wässeriger Lösungen dargethan hat. Dafs dieser Zersetzungspunkt beim geschmolzenen Ätznatron so unscharf zu Tage tritt, bisweilen sich der Beobachtung entzieht, erklärt sich leicht aus dem Umstande, dafs das Anodenmaterial, in unserem Falle Eisen, nicht genügend passiv ist. Wenn ich im Vorhergehenden gesagt habe, dafs vor der Ausführung der Messungen der passive Zustand des Systems Tiegel—Schmelze—kleine Elektrode bereits eingetreten war, so führt dies zu keinem Widerspruche, sobald man Passivität des Eisens in Bezug auf die Natriumhydroxydschmelze und Passivität des Eisens in Bezug auf Sauerstoff unterscheidet. Eine Eisenelektrode, die in der Schmelze passiv ist, braucht keineswegs auch gegen (elementaren) Sauerstoff passiv zu sein. In der Regel dürfte eine Eisenanode, selbst wenn sie bezüglich der Schmelze passiv ist, bei der Elektrolyse der letzteren von dem sich allmählich in gesteigerter Menge entwickelnden Sauerstoff angegriffen werden, bis sie schliefslich bei lebhafter Sauerstoffentwickelung gegen Sauerstoff passiv wird; erst dann können wir von einer für Sauerstoff unangreifbaren Elektrode sprechen.

Diese Elektrode giebt Veranlassung zu Schwierigkeiten.

Ich habe eine gröfsere Anzahl anodischer Zersetzungskurven unter Anwendung von Platinelektroden aufgenommen; dieselben verliefen insgesamt dermafsen unregelmäfsig, dafs unter 16 kaum 2 einander auch nur ähnlich waren. Das Platin verhält sich als Anodenmaterial in der Ätznatronschmelze analog dem Silber: es wirkt unter dem Einflusse des entwickelten Sauerstoffs als Lösungselektrode und ist aus diesem Grunde für die Bestimmung anodischer Zersetzungswerte unbrauchbar.

Aus dem Gesagten erhellt, dafs wir in den anodischen Kurven

nur denjenigen Punkt scharf ausgeprägt erwarten können, bei dem bereits eine lebhafte Sauerstoffentwickelung statthat. Eine solche ist aber, in Analogie mit den Nernst-Glaser'schen Auslegungen der anodischen Zersetzungswerte wässeriger Lösungen, wohl bei der Hydroxylentladung anzunehmen. Vom theoretischen Standpunkte kann auch bei der Zersetzung des geschmolzenen Natriumhydroxyds nach derselben Analogie ein schwacher Knickpunkt bei der Sauerstoffentladung (O''-Ionen) erwartet werden, sei es nun, dafs die letztere davon herrührt, dafs schon das NaOH in $Na^{\cdot}$, $H^{\cdot}$ und O'' dissoziiert ist, sei es, dafs das in der Schmelze vorhandene Wasser die O''-Ionen liefert; jedenfalls würde aber dieser Sauerstoffknick infolge der (wie angenommen werden kann) geringen Konzentration der O''-Ionen an der Anode an und für sich schwach ausgeprägt sein. Hierzu kommt, dafs in diesem Stadium der Elektrolyse (unterhalb 1.3 Volt) die Anode (weil eben nicht mit stärkerer O-Entladung polarisiert) noch „aktiv" sein und demgemäfs als Lösungselektrode in Lösung gehen kann.[1] Hierdurch bildet sich an derselben ein Potential aus, welches in den Kurven ebenfalls zum Ausdruck gelangt.

Thatsächlich habe ich bei den meisten Beobachtungen einen Angriff der Anode seitens des entwickelten Sauerstoffs wahrnehmen können. Bei Anwendung von Eisenelektroden war die besagte Elektrode mit einer dünnen Schicht einer rotbraunen Substanz, offenbar Natriumferrat, überzogen, welche, in ein kleines, mit einigen Tropfen Wasser gefülltes Reagensröhrchen gebracht, sich darin unter Bildung intensiv rot gefärbter Schlieren sehr leicht auflöste; die rote Farbe schwand in wenigen Augenblicken, und flockiges Eisenhydroxyd setzte sich am Boden des Gläschens ab.

An Platinelektroden beobachtete ich Schwarzfärbung.

Elektrolysiert man geschmolzenes Natriumhydroxyd zwischen Silberelektroden, so erfolgt Lösung der Anode und Silberabscheidung an der Kathode.

Aus diesen Thatsachen folgt, dafs unterhalb der Hydroxylentladung der schon an sich schwache Sauerstoffknick vielfach verdeckt und gestört werden mufs durch andere Potentiale, herrührend von der Aktivität der Metalle. Das Aktivwerden der gegen die Schmelze passiven Anode erfolgt durch den Einflufs des entwickelten Sauerstoffs.

[1] Die unvollkommene Passivität bezüglich des Sauerstoffes kann sich mitunter wohl auch am anodischen Tiegel bei Messung der kathodischen Werte störend bemerkbar machen.

Der Nachweis der einzelnen Zersetzungswerte, welchen je eine bestimmte Ionengattung zukommt, gestattet, einen Schluſs auf die Dissoziation des Natriumhydroxyds im geschmolzenen Zustande zu ziehen. Es haben sich im ganzen 2 kathodische und 2 anodische Zersetzungswerte ergeben, entsprechend der Entladung von $Na^{\cdot}$-, $H^{\cdot}$-, OH'- und O''-Ionen. Dieser Befund könnte nun darauf deuten, daſs entweder das geschmolzene Ätznatron in zweierlei Weise dissoziiert ist, nämlich $Na^{\cdot} \mid OH'$ und $Na^{\cdot} \mid H^{\cdot} \mid O''$, oder daſs das in der Schmelze vorhandene Wasser dissoziiert ist und die $H^{\cdot}$- und O''- neben OH'-Ionen liefert, wobei das Natriumhydroxyd als Lösungsmittel fungiert. Diese letztere Deutung wird gestützt durch folgende Wahrnehmung. Bei der Bestimmung der kathodischen Zersetzungswerte habe ich unter anderen zu einer Serie von 6 Beobachtungen eine und dieselbe Schmelze benutzt. Es zeigte sich in den aufgenommenen Kurven, daſs diejenigen der späteren Beobachtungen den Wasserstoffknick, der anfangs deutlich hervortrat, weniger scharf, bezw. gar nicht ergaben. Dies besagt, daſs durch die während der Dauer der Versuche fortgesetzte Erwärmung der Schmelze eine allmähliche Entwässerung derselben stattfindet, und daſs in einer wasserärmeren Schmelze der Wasserstoffknick infolge der geringen Konzentration der Wasserstoffionen, herrührend aus dem dissoziierten Wasser, undeutlicher zu Tage tritt.

Des weiteren habe ich reines, frisch geschmolzenes Ätznatron bei 660° in dem cylindrischen Eisentiegel erhitzt, hernach auf die übliche Versuchstemperatur abkühlen lassen und nun die Bestimmungen zur Ermittelung der kathodischen und anodischen Zersetzungswerte ausgeführt.

Beobachtung 10 b.

Die Versuchselektrode war Kathode, eine 0.4 mm starke Nadel, die 12 mm eintauchte. Anode: Eisencylinder. Empfindlichkeit des Galvanometers: 0.0112 Volt, bezw. $1.62 \cdot 10^{-3}$ Ampère pro Ausschlag von einem Skalenteil.

Tabelle XVI.

T ° C	E.M.K.	J	T ° C	E.M.K.	J
393	0.278	0.0000	394	0.794	0.0029
394	0.372	0.0005	394	0.927	0.0037
394	0.475	0.0008	394	1.045	0.0049
394	0.664	0.0031	394	1.180	0.0044

Tabelle XVI (Fortsetzung).

T ° C	E.M.K.	J	T ° C	E.M.K.	J
395	1.246	0.0055	394	2.006	0.026
395	1.362	0.0060	391	2.089	0.044
394	1.470	0.0070	395	2.174	0.069
394	1.596	0.0081	397	2.260	0.127
393	1.657	0.0097	396	2.333	0.214
391	1.802	0.0130	396	2.451	0.304
390	1.904	0.017	396		

Beobachtung 11 b.

Anode war Versuchselektrode und tauchte etwa 8 mm ein. Kathode: Eisencylinder. Die übrige Anordnung wie in dem vorigen Versuche.

Tabelle XVII.

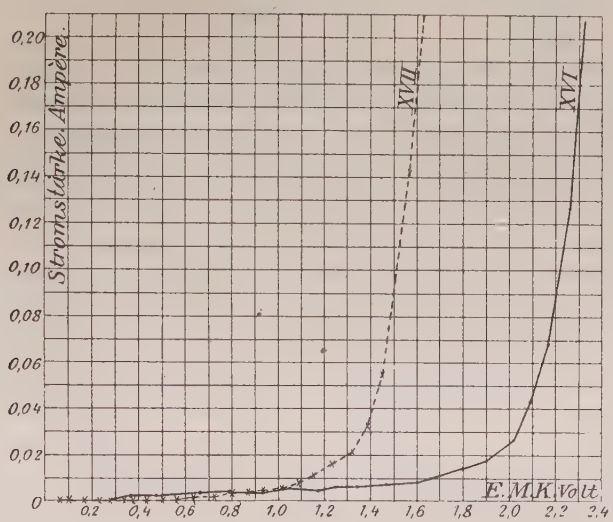
T ° C	E.M.K.	J	T ° C	E.M.K.	J
396	0.058	0	396	0.799	0.0021
394	0.102	0	394	0.869	0.0035
394	0.155	0	392	0.938	0.0045
393	0.216	0	394	1.014	0.0058
398	0.274	0	396	1.094	0.0077
395	0.325	0	396	1.145	0.0110
397	0.378	0	397	1.236	0.0170
396	0.431	0.0002	398	1.317	0.0205
397	0.495	0.0002	397	1.389	0.032
397	0.558	0.0002	399	1.448	0.055
395	0.641	0.0005	398	1.561	0.142
396	0.723	0.0010	398	1.638	0.218

Die in Kurventafel 7 abgebildeten Kurven ergeben je einen Zersetzungswert, die kathodische bei 2.0 Volt bei 394°, die anodische bei 1.30 Volt bei 396° entsprechend dem Entladungspotential der $Na^{\cdot}$- bezw. der OH'-Ionen.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dafs entwässertes geschmolzenes Natriumhydroxyd nur 2 Zersetzungswerte besitzt und demgemäfs in die Ionen $Na^{\cdot}$ und OH' dissoziiert ist.

Schliefslich möge noch erwähnt werden, dafs ich mehrfache

Versuche zur Bestimmung der Leitfähigkeit des geschmolzenen Natriumhydroxyds bei verschiedenen Temperaturen, sowie nach dem



Kurventafel 7.

Vorschlage von Herrn Prof. Lorenz Versuche zur Herstellung und Messung der Ketten:

Natrium | Natriumhydroxyd | Sauerstoff
geschmolzen

Natrium | Natriumhydroxyd | Wasserstoff
geschmolzen

Wasserstoff | Natriumhydroxyd | Sauerstoff
geschmolzen

angestellt habe. Diese Untersuchungen verliefen jedoch resultatlos. Die Leitfähigkeitsbestimmungen nach der Kohlrausch'schen Wechselstrommethode liefsen sich deshalb nicht ausführen, weil es nicht gelang, ein halbwegs brauchbares Tonminimum zu erzielen. Elektroden verschiedener Gestalt aus Eisen, Nickel, Kupfer, Silber, Platin ergaben selbst bei Anwendung parallel zum Troge geschalteter Kapazitäten durchaus ungenügende (flache) Minima. Die Versuche zum Aufbau obgenannter Ketten scheiterten an der Herstellung brauchbarer Gaselektroden.

Zweiter Teil.

Bleichlorid.

In seiner Arbeit „Über die Zersetzungsspannung fester und geschmolzener Elektrolyte“[1] fand C. C. Garrard, dafs geschmolzene zweiwertige neutrale Salze, wie z. B. die Haloidverbindungen des Bleies, Cadmiums, Zinks u. s. w. 2 Zersetzungspunkte zeigen, von denen der erste niedere weniger ausgeprägt ist als der höhere. Aus der experimentell ermittelten Zersetzungsspannung und deren Temperaturkoëffizienten berechnete er unter Anwendung der Gibbs-v. Helmholtz'schen Formel die Wärmetönung der Bildung der Substanz aus ihren Bestandteilen. Übereinstimmung mit den thermodynamischen Daten ergab sich indes nur für den ersten niederen Zersetzungspunkt. In Analogie mit den Verhältnissen der Wasserzersetzung, wobei nach den Untersuchungen von Smale,[2] Glaser,[3] Bose[4] 2 Reaktionen in Betracht kommen [$H_2O = HO' + H^{\cdot}$ zweiter höherer deutlicher Punkt, und $HO' = O'' + H^{\cdot}$ erster niederer undeutlicher Punkt] hat Garrard die Existenz der beiden Zersetzungspunkte dahin gedeutet, dafs auch die Zersetzung zweiwertiger geschmolzener neutraler Salze in 2 Phasen vor sich gehe nach dem Schema:

1. $MR_2 = MR^{\cdot} + R'$ zweiter höherer deutlicher Punkt,
2. $MR^{\cdot} = M^{\cdot\cdot} + R'$ erster niederer undeutlicher Punkt.

Den ersten niederen Punkt, der den thermodynamischen Forderungen Genüge leistet, sieht Garrard als den reversiblen an, während er die Irreversibilität des zweiten höheren Punktes (Gleichung 1) dadurch erklärt, dafs eine kathodische Zersetzung nach Gleichung 1 notwendigerweise eine weitere kathodische Zersetzung nach der Gleichung

$$2MR^{\cdot} = MR_2 + M$$

zur Folge haben müsse, da die Monohaloidsalze unbeständig sind, welche Reaktion einen Verlust an freier Energie bedingt.

---

[1] *Zeitschr. f. Elektrochem.* **6** (1899), 214.
[2] *Zeitschr. phys. Chem.* **14** (1894), 577.
[3] *Zeitschr. f. Elektrochem.* **4** (1898), 355; Diss. Göttingen.
[4] *Zeitschr. f. Elektrochem.* **5** (1898), 153; Diss. Göttingen.

Diese Beobachtungen und die daran geknüpften Betrachtungen stehen im Widerspruch mit den Resultaten Czepinski's,[1] welcher am geschmolzenen Bleichlorid aufser der Polarisationsbestimmung noch die Messung der Kette

$$\underset{\text{flüssig}}{C} \mid \underset{\text{flüssig}}{Pb} \mid PbCl_2 \mid \underset{\text{Gas}}{Cl} \mid C$$

ausführte und hierbei Werte erhielt, die Übereinstimmung zeigen. Beispielsweise ergab die Messung der Polarisation bei 634° 1.1504 Volt,[2] die elektromotorische Kraft der Kette betrug bei dieser Temperatur 1.1518 Volt; O. H. Weber[3] findet den Wert 1.2074 Volt, Garrard nach der Zersetzungsmethode 1.254 Volt bei derselben Temperatur. Nach Garrard ist dieser Punkt der irreversible, während er nach dem Ergebnis der Untersuchungen Czepinski's gerade als der reversible Polarisationspunkt angesehen werden mufs.

In der Absicht, den Widerspruch, zu dem die Vergleichung der obigen Resultate führt, zu beseitigen, habe ich auf Veranlassung von Herrn Prof. Lorenz versucht, die Polarisationswerte des geschmolzenen Bleichlorids nochmals zu ermitteln und zwar

I. nach der Zersetzungsmethode,

II. nach der Polarisationsmethode (Polarisationsentladung).

I. Zersetzungsspannungsmethode.

1. Versuchsmaterial.

Das für alle folgenden Messungen der Zersetzungsspannung wie auch der Polarisationsentladung verwendete Bleichlorid war ein von Merck in Darmstadt bezogenes als „purissimum“ bezeichnetes Präparat. Dieses habe ich für meine ersten Versuche aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiert; später erliefs ich mir jedoch diese Behandlung, da sich bezüglich des elektrochemischen Verhaltens des nicht umkrystallisierten und des umkrystallisierten Präparates absolut kein Unterschied ergab.

2. Zersetzungszelle und Elektroden.

Entsprechend unserem Prinzipe, nicht blofs Zersetzungskurven aufzunehmen, sondern auch den Einflufs der Versuchsanordnung und

[1] *Z. anorg. Chem.* **19** (1899), 247.

[2] Die Werte von Czepinski und Weber sind behufs Vergleichung auf die Versuchstemperatur Garrard's (640°) reduziert.

[3] Diss. Zürich, S. 23; *Z. anorg. Chem.* **21** (1899), 305.

damit zugleich der Erscheinungen bei der Elektrolyse geschmolzener Salze, wie sie im hiesigen Laboratorium beobachtet und wiederholt beschrieben worden sind, auf die Form der Kurven zu studieren, wurde die Zersetzungsspannung bestimmt

A) im Cylinderrohre[1] mit möglichst geringer Trennung der Anode und Kathode (Versuchsanordnung nach Garrard);

B) im Winkelrohr ohne Einkapselung der Elektroden (Anordnung nach Czepinski);[2]

C) im Winkelrohr mit verschiedenem Grade der Einkapselung der Elektroden (einschliefslich der Versuchsanordnung von Helfenstein.[3]

Der angewandte cylindrische Trog besafs einen inneren Durchmesser von 1.2 cm bei einer Länge von 20 cm.

An Stelle der von Czepinski beschriebenen, unter einem spitzen Winkel gebogenen Röhren benutzte ich solche mit einem rechten Winkel; der innere Durchmesser betrug etwa 1.5 cm, die Länge eines Schenkels 18 cm.

Zu den Versuchen mit eingekapselten Elektroden wurde die Anordnung nach Helfenstein gewählt; dieselbe ist in der genannten Abhandlung ausführlich mitgeteilt, weshalb ich auf eine Beschreibung verzichte. Ich bemerke nur, dafs ich bezüglich der Dimensionen der Rohre einige Änderungen vornehmen mufste.

Die genannten Glasrohre waren aus schwer schmelzbarem Glase aus Jena.

Als Elektroden dienten runde Kohlenstäbe von 1.5, 2 und 3 mm Durchmesser für die Untersuchungen im Cylinderrohre, von 3, 4 und 6 mm Durchmesser für diejenigen im Winkelrohre. Die leitende Verbindung geschah bei den dünnen Elektroden mittels Stanniol und feinen, mehrfach um dieselben gewickelten Kupferdrahtes, bei den dickeren durch Klemmschrauben, welche, um ein Verschieben der Elektroden während eines Versuches zu vermeiden, mittels Klammer und Stativ gehalten wurden; zur Fixierung der dünnen Elektroden, welche infolge ihrer aufserordentlichen Zerbrechlichkeit ein Einspannen in Klemmschrauben nicht vertragen, wurden dieselben durch einen Pfropfen hindurchgesteckt, der nur so weit

[1] Ein solches diente R. Lorenz zur Bestimmung der Zersetzungsspannung von geschmolzenem Zinkchlorid. Siehe *Z. anorg. Chem.* **12** (1896), 272; *Jahrb. f. Elektrochem.* **3** (1897), 40.

[2] *Z. anorg. Chem.* **19**, 217. 221.

[3] Inaug.-Diss. Zürich, S. 57; *Z. anorg. Chem.* **23**, 305. Vergl. auch Lorenz, *Zeitschr. f. Elektrochem.* **7** (1900), 283.

ausgebohrt war, dafs die Kohlen in jeder der ihnen gegebenen Lage verblieben. Ein Verschieben des Pfropfens verhinderte der Rand des Glasrohres.

Die Elektroden wurden nach jedem Versuche erneuert. Es zeigt sich nämlich, dafs bereits einmal gebrauchte Elektroden beim Eintauchen in den Elektrolyten das Auftreten von elektromotorischen Kräften verursachen, welche mitunter mehrere Zehntel Volt betragen können. Dies erklärt sich dadurch, dafs die einmal polarisierten Kohlenstäbe sich äufserst langsam vollständig depolarisieren,[1] die Kathoden überdies natürlicherweise viel langsamer als die Anoden. Man kann sich hiervon durch einige Versuche leicht überzeugen. Bringt man in die Chlorbeischmelze als Kathoden bereits gebrauchte Kohlenstäbe und verbindet man dieselben mit einem Spannungsmesser, so konstatiert man fast[2] keine Potentialdifferenz. Dasselbe gilt von zwei als Anoden gebrauchten Kohlenstäben. Wendet man hingegen Elektroden, von denen die eine als Kathode, die andere als Anode diente, oder eine gebrauchte und eine neue Elektrode an, so wird man in der Regel beträchtliche Spannungen wahrnehmen können. Die Kohlenstäbe wurden vor jedem Versuche gut ausgeglüht. Das Reinigen der Elektroden durch anhaltendes Kochen mit Säure habe ich bald aufgegeben; es hat den Anschein, als ob die Kohlenstäbe durch diese Behandlung brüchig würden.

3. Heizvorrichtung. Temperaturmessung.

Um das Verhalten des geschmolzenen Chlorbleis in den verschieden Trögen während der Elektrolyse nach Wunsch beobachten zu können, sah ich von einem Metallbade[3] ab und erwärmte die Schmelzrohre sämtlich über freier Flamme, wobei zwecks besseren Konstanthaltens der Temperatur dieselben mit einem passend geformten, innen mit Asbest gefütterten Eisenmantel umgeben wurden, der auf Füfsen ruhte und dergestalt eine Art Ofen bildete. Die umstehende Figur ergiebt die Vorrichtung für die Cylindertröge. Auf dem oberen Rand des Ofens lag der aus Asbestpappe be-

[1] Vergl. Kapitel über Polarisationsentladung, S. 66; Gockel, *Zeitschr. phys. Chem.* **34**, 536.

[2] Kleine nach Millivolt zählende Spannungen sind zwischen zwei in die Chlorbleischmelze tauchenden Kohlen meist vorhanden; sie sind thermotropischer Natur.

[3] Metallbäder sind nach den Erfahrungen des Züricher Laboratoriums für höhere Temperatur durchaus nicht so vorteilhaft als allgemein angenommen wird.

stehende Deckel d_1 auf, welcher in der Mitte eine dem Durchmesser des Glasrohres entsprechende Öffnung, längs des Randes eine Anzahl Ausschnitte zum Entweichen der Verbrennungsgase besafs. Zum Schutze der Verbindungsstellen der Elektroden mit den Zuleitungsdrähten vor zu starker Erwärmung diente eine zweite Scheibe d_2 aus Asbestpappe. Durch Lüftung des Deckels d_1, nötigenfalls auch geringe Hebung des Troges, konnte man mittels einer unter denselben gehaltenen leuchtenden Flamme, welche Operation wenige Sekunden in Anspruch nahm, eventuelle Veränderungen der Schmelzmasse verfolgen.

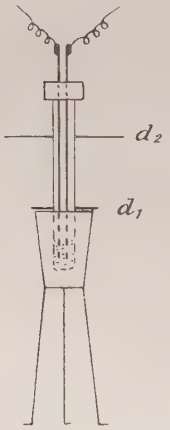


Fig. 6.

Bezüglich der Anordnung zur Heizung der Winkelrohre verweise ich auf die Abhandlung von Helfenstein.

Mit Hilfe dieser Anordnungen konnte die Temperatur im Cylindertroge innerhalb 8°, im Winkelrohre bis auf 5° konstant gehalten werden, was meinen Zwecken genügte,[1] zumal es nicht in meiner Absicht gelegen war, Temperaturkoëffizienten zu ermitteln.[2]

Die Temperaturmessung besorgte das im ersten Abschnitte erwähnte Thermoelement, dessen elektromotorische Kraft diesmal mit dem dazu gehörigen Thermoskop, einem Galvanometer in Dosenform nach Despretz-d'Arsonval, gemessen wurde. Die Lötstelle des Thermoelementes tauchte, mit dem üblichen gläsernen Schutzrohre versehen, bei den Versuchen im Winkelrohre während der ganzen Versuchsdauer in die Schmelze ein, bei denjenigen im Garrard-Rohre wurde die Temperatur vor und nach dem Versuche gemessen und dann das Mittel in Betracht gezogen. Es hat sich gezeigt, dafs Temperaturschwankungen, bedingt durch Lüften des

[1] Unter Berücksichtigung des von O. H. Weber (l. c.) gefundenen Mittelwertes des Temperaturkoëffizienten der Polarisation von geschmolzenem Bleichlorid, welcher sich innerhalb des Temperaturintervalles von 506—890° zu 0.000584 ergab, bringt eine Temperaturschwankung von 8° einen Fehler von ±0.0047 Volt in der Bestimmung des Zersetzungswertes mit sich. Da jedoch die übrigen Beobachtungsfehler, bedingt vor allem durch das Schwanken der Stromstärke, zweifelsohne viel gröfser sind, so wird jene Fehlerquelle unwesentlich.

[2] Siehe S. 55.

Ofendeckels oder Herausheben des Troges, sich infolge der geringen Substanzmenge beim Wiedereinstellen des Rohres in die normale Lage aufserordentlich rasch ausgleichen, und hierdurch etwa verursachte Fehler sehr gering sind.

4. Schaltung und Gang der Messung.

Die Schaltung, welche bei den mit *A*, *B* und *C* bezeichneten Versuchsserien, sowie bei den im folgenden Kapitel auszuführenden Polarisationsentladungen zur Anwendung kam, zeigt das nachstehende Schema.

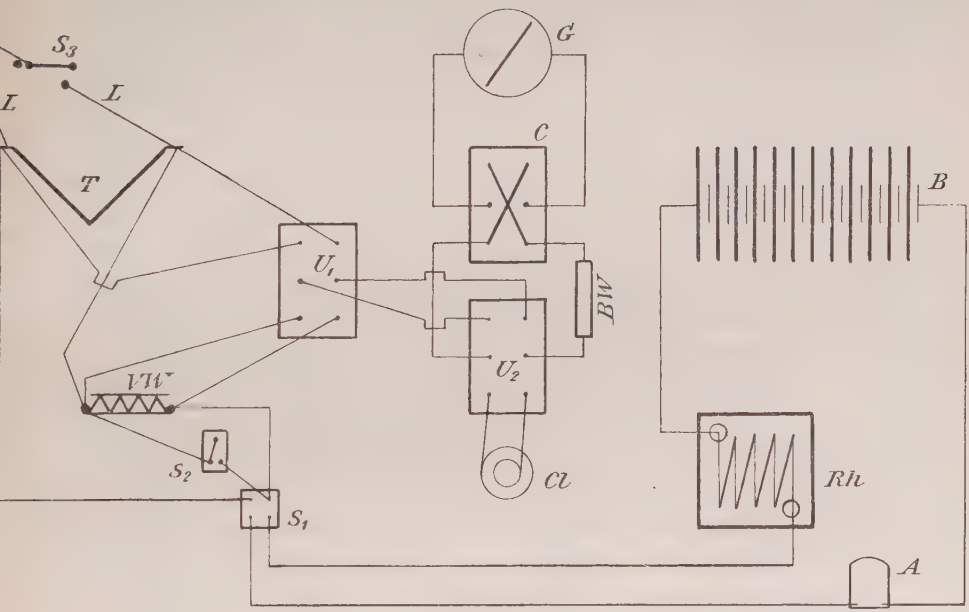


Fig. 7.

Zur Messung der über der Zersetzungszelle herrschenden Spannung und der Intensität des durch dieselbe fliefsenden Stromes diente dasselbe Galvanometer, welches zur Bestimmung der Zersetzungsspannung des geschmolzenen Ätznatrons benutzt wurde, und gilt bezüglich Empfindlichkeit und Belastung des Instrumentes auch hier das Seite 26 Gesagte. Die Anordnung für die Bestimmung der Stromstärke nach dem Vorschlage von Herrn Prof. Lorenz war die folgende. In dem Zersetzungsstromkreise befand sich ein bekannter Widerstand *VW*, in der Regel 100 Ohm, über dem das

Galvanometer, das in Volt geaicht wurde, geschaltet war. Durch Division der abgelesenen Voltzahl durch die Anzahl Ohm des Vorschaltwiderstandes ergab sich die Intensität in Ampère. Den elektrolysierenden Strom lieferte eine Akkumulatorenbatterie *B* von 12 hintereinander geschalteten Elementen, welcher 4, 8, 12 und 24 Volt entnommen werden konnten. Eine allmählich ansteigende Spannung wurde durch passende Ausschaltung der Vorschaltwiderstände *Rh* erzielt. Es bedeuten ferner in der Figur die Buchstaben: S_1 Stromschlüssel zur gleichzeitigen Ein- und Ausschaltung beider Batteriepole, S_2 Stromschlüssel, der bei Bestimmungen der Zersetzungsspannung geöffnet, bei denjenigen der Polarisationsentladung dagegen geschlossen wurde, *T* elektrolytischer Trog, U_1 Umschalter, der die Schaltung des Galvanometers *G* über die Zelle, bezw. über den Vorschaltwiderstand *VW* besorgte, U_2 Umschalter, der zur Verbindung des Galvanometers mit der Zelle einerseits, dem Aichungsclark *Cl* andererseits diente, *BW* Ballastwiderstand, *C* Stromwender zur Kommutierung der Galvanometerausschläge, *A* ein rohes Ampèremeter zur ungefähren Messung des polarisierenden Stromes, das bei den Beobachtungen über Polarisationsentladung benutzt wurde, *LL* die zum Widerstandsmessungsapparate führenden Leitungsdrähte mit dem Stromschlüssel S_3 zwecks Ausschaltung des ersteren bei Polarisierung der Zelle.

Die Widerstandsmessung erfolgte nach der KOHLRAUSCH'schen Wechselstrommethode. Bemerkt sei, dafs die Tonminima meist ziemlich flach waren, und dürften die Bestimmungen des Widerstandes mit einem Fehler bis zu $\pm$ 0.2 Ohm behaftet sein.

Der Gang der Messungen ist sonst derselbe gewesen wie bei den gleichen Untersuchungen am Ätznatron; im folgenden seien nunmehr die einzelnen Beobachtungen angeführt.

A) Zersetzung im Cylinderrohre.

Beobachtung 1 a.

Temperatur 681°, Widerstand der Zelle 1.8 Ohm, Kohlenelektroden von ca. 2 mm Dicke, Höhe der Schmelze im Rohre ca. 2.5 cm.

(S. Tabelle XVIII, S. 53.)

Erster Knickpunkt undeutlich bei ca. 0.5, zweiter Knickpunkt (korrigiert) bei 1.19 Volt.

Tabelle XVIII.

E.M.K. Volt	*J* Milliampère	E.M.K. Volt	*J* Milliampère
0.046	1	0.820	38
0.136	3	0.910	46
0.243	5	1.028	51
0.337	8	1.132	49
0.418	11	1.205	46
0.450	13	1.275	50
0.542	17	1.310	60
0.612	22	1.385	86
0.684	27	1.493	136
0.750	32		

Beobachtung 2 a.

Temperatur 635°, Widerstand der Zelle 2.5 Ohm, Kohlenelektroden 1.5 mm stark, Höhe der Schmelze ca. 1.5 cm.

Tabelle XIX.

E.M.K. Volt	*J* Milliampère	E.M.K. Volt	*J* Milliampère
0.072	0.3	0.820	34
0.152	1	0.919	43
0.247	2	1.025	49
0.333	4	1.130	51
0.481	6	1.246	54
0.520	9	1.321	58
0.610	15	1.404	76
0.709	24	1.543	99

Erster Knickpunkt 0.543 Volt. Zweiter Knickpunkt (korrigiert) 1.162 Volt.

Beobachtung 3 a.

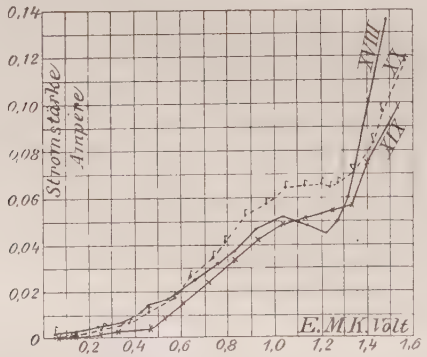
Temperatur 575°, Zellenwiderstand 1.1 Ohm, Kohlenelektroden 3 mm stark, Höhe der Schmelze ca. 2.5 cm.

(Siehe Tabelle XX, S. 54.)

Erster Knickpunkt 0.525 Volt. Zweiter Knickpunkt (korrigiert) 1.256 Volt.

Tabelle XX.

E.M.K. Volt	J Milliampère	E.M.K. Volt	J Milliampère
0.055	0.2	0.965	58
0.153	2	1.038	64
0.248	5	1.130	65
0.367	8	1.202	66
0.469	11	1.244	65
0.567	18	1.281	66
0.641	26	1.337	70
0.732	34	1.423	85
0.793	41	1.475	98
0.875	52	1.573	118



Kurventafel 8.

Die angeführten Daten sind in der beistehenden Kurventafel graphisch verzeichnet im Maſsstabe 1 cm = 0.2 Volt, bezw. 0.02 Ampère. Die Ermittelung der Knickpunkte geschah nach dem S. 31 angeführten Verfahren, wobei das Korrektionsglied J.W in Betracht gezogen wurde.

Im Einklange mit den Beobachtungen von Herrn Garrard weisen die Zersetzungskurven 2 Knickpunkte auf, von denen der erstere niedrigere schwach ausgeprägt, der zweite höhere hingegen ein ausgezeichneter Punkt ist. Von einer exakten Übereinstimmung läfst sich allerdings nicht gut sprechen, indem meine Beobachtungen bei einer Temperatur von

681°	die Werte	0.5	und	1.190	Volt
635°	„ „	0.543	„	1.162[1]	„
575°	„ „	0.525	„	1.256	„

[1] Anm. Der Wert 1.162 Volt ist zu niedrig, offenbar infolge anodischer Depolarisation.

ergeben, Herr GARRARD dagegen bei

608°	0.85 Volt[1]	—
634°	—	1.254 Volt[1]
669°	0.80 Volt[2]	—
566°	—	1.321 Volt[2]

findet.

Dennoch muſs aus der Ähnlichkeit der Kurvenform geschlossen werden, daſs es sich um dieselben beiden Punkte handelt. Die Abweichungen meiner Beobachtungen von denen H. GARRARD's können durch ganz geringe Unterschiede[3] in der Dimensionierung (Elektrodenabstand, Höhe der Schmelze, Trogweite), welche von auſserordentlichem Einflusse ist, wie sich aus den späteren Versuchen ersehen läſst, bedingt sein.

Wie schon erwähnt, verwertet Herr GARRARD die thermodynamische Berechnung der Reaktionswärme aus den elektrochemischen Daten nach der bekannten Formel von GIBBS-v. HELMHOLTZ. Er findet Übereinstimmung der elektromotorisch gemessenen Wärmetönung mit der aus den thermochemischen Daten berechneten nur für den ersten niederen „Zersetzungspunkt" und zieht dementsprechend den Schluſs, daſs dieser niedere Punkt der reversible ist. Diese Schluſsfolgerung ist jedoch nicht einwandsfrei, da durch die Untersuchungen von LORENZ und WEBER[4] im hiesigen Laboratorium festgestellt worden ist, daſs, wenn ein depolarisierter Polarisationswert vorliegt und dessen Temperaturkoëffizient gemessen wird, letzterer gröſser ist als derjenige des nicht depolarisierten Polarisationswertes, und daſs auch umgekehrt der zu einem Polarisationspunkte gehörige Temperaturkoëffizient umso kleiner wird, je weniger der erstere depolarisiert ist. Auf diese empirisch gefundene, nicht bestreitbare Thatsache gestützt hat LORENZ[5] den Schluſs gezogen, daſs die Formel von GIBBS-v. HELMHOLTZ bei geschmolzenen Salzen nicht geeignet ist, als Kriterium dafür verwendet zu werden, ob irgend ein gemessenes Potential als solches richtig bestimmt ist. Erfahrungsgemäſs gleicht sich, wie man aus zahlreichen in dieser

[1] *Zeitschr. f. Elektrochem.* **6** (1899), 214.

[2] Diss. Göttingen, S. 22.

[3] Eine absolut präzise Nachahmung seiner Versuche war nach der vorläufigen Mitteilung Herrn GARRARD's nicht möglich.

[4] *Z. anorg. Chem.* **21**, 305.

[5] *Z. anorg. Chem.* **23**, 97. 98.

Richtung angestellten Rechnungen sehen kann, die Erniedrigung des Potentials und die Erhöhung des Temperaturkoëffizienten immer ungefähr aus, so dafs diese Methode mit Hilfe der ohnehin nicht sehr sicheren Umrechnung der Wärmetönung von 18° auf höhere Temperaturen als eine sehr unempfindliche betrachtet werden mufs.[1] Man kann innerhalb der Schwankungen des Potentials, bis auf 0.5 Volt etwa, mit den zugehörigen Temperaturkoëffizienten, welche dann ebenfalls sehr beträchtlich schwanken, in vielen Fällen nahezu dieselbe Wärmetönung erhalten.

Da nun ferner nach Untersuchungen im hiesigen Laboratorium die Polarisationswerte aufserordentlich von der Versuchsanordnung abhängen, weil diese auf den Grad der Diffusion und Mischung im Elektrolyten von Einflufs ist, so lag der Gedanke nahe, zu untersuchen, ob nicht insbesondere der niedrigere Knickpunkt bei der allmählichen Elektrolyse des Bleichlorids ebenfalls von diesen Bedingungen abhängig sein würde und also etwa wie die Stromausbeute oder die Polarisationen mit dem Grade dieser Einflüsse auf- und abschwanken könnte. Hierzu gesellte sich noch der Umstand, dafs der von Garrard und mir nach der Zersetzungsmethode gefundene zweite Punkt in augenfälliger Weise übereinzustimmen schien mit den von Weber bei völliger Trennung des Anoden- und Kathodenraumes gemessenen Polarisationswerten des Chlorbleis. Es war daher wichtig, die Untersuchungen des Gegenstandes in der Weise fortzuführen, dafs alles Augenmerk darauf gerichtet wurde, welchen Einflufs die Trennung des Anoden- und Kathodenraumes auf die beiden Punkte ausüben würde. Infolgedessen wurde als nächster Schritt die Bestimmung der Zersetzungsspannung im Winkelrohre vorgenommen.

B) Zersetzung im Winkelrohre. (Ohne Einkapselung der Elektroden.)

Beobachtung 1 b.

Temperatur 615° (Temperaturschwankung während des Versuches 611° bis 615°), Widerstand des Troges 5.3 Ohm, Elektroden 6 mm stark.

(Siehe Tabelle XXI, S. 57.)

[1] Vergl. auch Gockel, *Zeitschr. phys. Chem.* **34**, 558.

Tabelle XXI.

E.M.K. Volt	*J* Milliampère	E.M.K. Volt	*J* Milliampère
0.043	1	1.066	41
0.118	3	1.161	46
0.174	4	1.245	49
0.281	5	1.364	53
0.385	8	1.437	54
0.464	10	1.532	56
0.522	13	1.605	62
0.576	16	1.694	68
0.643	18	1.768	73
0.705	23	1.850	84
0.790	27	1.921	92
0.886	31	1.966	98
0.982	35		

Erster Knickpunkt undeutlich bei ca. 0.4 Volt; zweiter Knickpunkt bei 1.235 Volt bei 615°. (Korrigierte Spannung.)

Beobachtung 2b.

Temperatur 576° (dieselbe schwankte zwischen 574° und 578°), Widerstand des Troges 6.7 Ohm, Elektroden 4 mm stark.

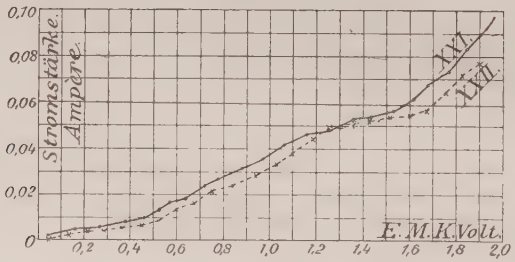
Tabelle XXII.

E.M.K. Volt	*J* Milliampère	E.M.K. Volt	*J* Milliampère
0.054	0.4	1.015	34
0.131	2	1.099	39
0.208	3	1.183	45
0.285	4	1.255	50
0.370	5	1.362	51
0.453	7	1.431	52
0.523	9	1.507	53
0.601	13	1.604	55
0.678	16	1.682	58
0.754	21	1.745	64
0.840	24	1.816	71
0.927	29	1.904	77

Der erste Knickpunkt ergiebt sich bei diesem Versuche ebenfalls undeutlich bei etwa 0.38 Volt, der zweite zu 1.281 Volt bei 576°.

Den Verlauf der Zersetzungskurven zeigt die untenstehende Figur.

Aus diesen Kurven ist ersichtlich, dafs in der That, wie erwartet worden, eine Beeinflussung der Schärfe der Knickpunkte



Kurventafel 9.

durch die Versuchsanordnung stattfindet. In dem einfachen Winkelrohre ist die Trennung zwischen Anoden- und Kathodenraum eine beträchtlichere, was einerseits unmittelbar aus der Form des Troges hervorgeht, andererseits in den Stromausbeuteversuchen von Helfenstein seine Bestätigung findet. Während er im Winkelrohre (ohne Einkapselung der Elektroden) unter gewissen Bedingungen 87.6% Stromausbeute erhält, beträgt die letztere im Cylinderrohre unter sonst gleichen Bedingungen nur noch 33.8%.

Die Zersetzungskurven weisen, im Vergleiche mit den unter Benutzung des cylindrischen Troges erhaltenen Kurven, eine beträchtliche Verflachung in der Gegend der charakteristischen Punkte auf. Eine Erklärung für diese Erscheinung findet sich an späterer Stelle.[1]

C) Zersetzung im Kapselapparat.

Bei diesen Versuchen gelangten verschiedene Grade der Einkapselung der Elektroden zur Verwendung, deren Wirksamkeit Helfenstein bereits erwiesen hat. Es hat sich bei seinen Untersuchungen das wohl zu erwartende Resultat ergeben, dafs die Einkapselung der Kathode eine höhere Stromausbeute liefert als die Einkapselung der Anode, und dafs die dem Faraday'schen Gesetze

[1] Siehe S. 76.

nahezu entsprechende Menge Blei abgeschieden wird, wenn beide Elektroden Einkapselung erfahren.

Während der folgenden Versuche stellte es sich heraus, dafs für die Bestimmungen der Zersetzungsspannung die Einkapselung beider Elektroden nach HELFENSTEIN einen experimentellen Nachteil mit sich bringt, indem nämlich infolge des kleinen Zwischenraumes zwischen dem anodischen Kohlenstift und dem denselben umhüllenden Glasrohre während der Elektrolyse die aufsteigenden Chlorgasblasen, insbesondere bei den höheren Spannungen, Widerstandsänderungen (Übergangswiderstände) verursachen, welche mitunter so grofse Schwankungen der Stromintensität zur Folge haben, dafs eine mafsgebende Beobachtung unmöglich wird. Daher habe ich meist auf die Anwendung des die Elektrode umgebenden Innenrohres verzichtet und die Elektrode mit dem einfachen Kapselrohre umgeben. Gewifs sind bei einer solchen unvollkommenen Einkapselung der Elektroden immerhin noch einige Stromausbeuteverluste vorhanden, doch dürften dieselben nicht sehr beträchtlich, vielleicht sogar in Anbetracht der kleinen Stromstärken noch geringer sein als die Zahlen HELFENSTEIN's angeben; zu bemerken ist, dafs diese Vermutung durch nichts bewiesen ist. Viele Beobachtungen bei höheren Stromdichten zeigen das Gegenteil.

Im folgenden führe ich nunmehr die hierher gehörigen Versuche an.

Beobachtung 1 c.

Kathode in Kapsel (ohne Innenrohr), Widerstand des Troges 7.8 Ohm, Dicke der Elektroden 4 mm, Temperatur 610° (Temperatur-Schwankung 609—615°).

Tabelle XXIII.

E.M.K. Volt	*J* Milliampère	E.M.K. Volt	*J* Milliampère
0.052	0.4	1.173	42
0.148	3	1.302	47
0.233	5	1.414	52
0.341	8	1.530	57
0.445	10	1.573	57
0.557	11	1.644	57
0.630	12	1.703	61
0.728	17	1.785	70
0.842	24	1.874	82
0.932	29	1.955	101
1.066	37		

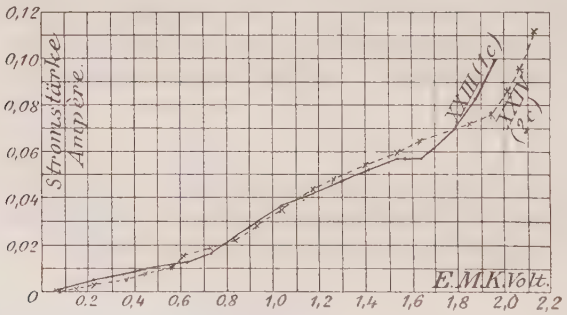
Erster Punkt: 0.54 Volt, zweiter Punkt: 1.195 Volt. (Korr.)

Beobachtung 2c.

Anode in Kapsel (ohne Innenrohr), Widerstand des Troges 9.5 Ohm, Elektroden 4 mm stark, Temperatur 638° (Schwankung 635°—639°).

Tabelle XXIV.

E.M.K. Volt	*J* Milliampère	E.M.K. Volt	*J* Milliampère
0.070	0.3	1.183	43
0.155	2	1.262	48
0.255	5	1.395	54
0.360	7	1.525	60
0.450	9	1.628	65
0.525	11	1.860	72
0.615	15	1.944	77
0.730	19	2.012	86
0.840	23	2.074	96
0.935	29	2.123	112
1.040	35		



Kurventafel 10.

Erster Knickpunkt undeutlich ca. 0.42 Volt. Zweiter Knickpunkt undeutlich 1.23 Volt bei 638°.

Die beiden Beobachtungen veranschaulicht Kurventafel 10. Während die Kurve 1c den ersten niederen Punkt bei 0.52 Volt ($E = 0.630$ Volt)[1] verhältnismäfsig noch deutlich ergiebt, ist ein solcher aus Kurve 2c kaum mehr zu erkennen. Diese Versuche deuten bereits auf eine Abhängigkeit des niederen Knickpunktes von Depolarisationserscheinungen.

[1] *E* bedeutet unkorrigierte Spannung.

Beobachtung 3c.

Beide Elektroden in einfacher Kapsel; Widerstand des Troges 13.6 Ohm, Elektroden 6 mm stark, Temperatur 694° (Schwankung 689°—696°).

Tabelle XXV.

E.M.K. Volt	J Milliampère	E.M.K. Volt	J Milliampère
0.062	0.1	1.336	32
0.170	0.4	1.440	37
0.276	3	1.540	42
0.365	5	1.654	46
0.455	8	1.762	51
0.548	11	1.837	55
0.635	13	1.958	61
0.730	15	2.053	66
0.833	18	2.128	76
0.925	20	2.212	86
1.030	23	2.294	100
1.125	26	2.355	112
1.235	29		

Zersetzungsspannung $\varepsilon = 1.15$ Volt ($E = 2.08$ Volt).

Beobachtung 4c.

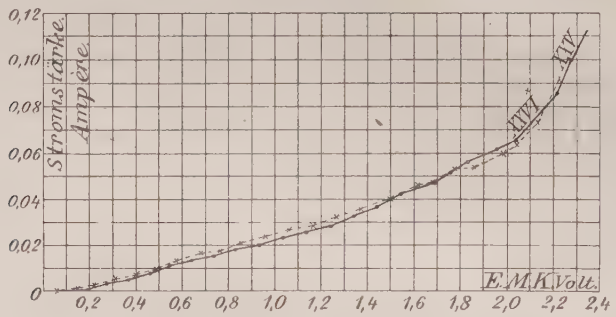
Beide Elektroden in einfacher Kapsel; Widerstand des Troges 13.3 Ohm, Elektroden 6 mm stark, Temperatur 688° (schwankte zwischen 685° und 690°).

Tabelle XXVI.

E.M.K. Volt	J Milliampère	E.M.K. Volt	J Milliampère
0.059	0.3	1.165	29
0.148	1	1.273	32
0.223	2	1.382	35
0.314	5	1.504	40
0.396	7	1.608	46
0.489	10	1.685	48
0.578	13	1.873	54
0.685	16	1.976	60
0.773	17	2.050	65
0.860	21	2.122	74
0.960	24	2.234	92
1.055	27		

$\varepsilon = 1.172$ ($E = 2.050$).

Aus den angeführten in Kurventafel 11 verzeichneten Daten ergiebt sich blofs ein Zersetzungspunkt und zwar der höhere. Dieses Ergebnis führt zu dem Schlusse, dafs das Auftreten des niederen Knickpunktes thatsächlich mit einer Depolarisationserscheinung eng verknüpft ist.



Kurventafel 11.

Es mögen noch zwei Beobachtungen angeführt sein, welche unter Anwendung vollständig eingekapselter Elektroden ausgeführt wurden.

Beobachtung 5c.

Beide Elektroden (Kathode 6 mm, Anode 3 mm stark) vollständig eingekapselt.

In den folgenden Tabellen bedeutet: E Spannung, J Stromstärke, ε elektromotorische Gegenkraft, W Widerstand der Zelle, T Temperatur.

Tabelle XXVII.

E Volt	J M.a.	JW	ε Volt	$W\,\Omega$	$T\,^0\,C$
0.056	1	0.025	0.031		
0.132	2	0.050	0.082		
0.214	2	0.050	0.164	24.8	615
0.288	2	0.050	0.238		
0.371	3	0.074	0.297		
0.444	4	0.100	0.344		
0.569	6	0.150	0.419		
0.653	7	0.175	0.478	25.0	612
0.762	9	0.225	0.537		
0.851	10	0.250	0.601		
0.927	12	0.301	0.626		

Tabelle XXVII (Fortsetzung).

E Volt	J M. a.	JW	ε Volt	$W\,\Omega$	$T\,^0\,C$
1.054	13	0.326	0.728		
1.178	14	0.351	0.827	25.1	613
1.281	15	0.377	0.904		
1.375	17	0.427	0.948		
1.480	20	0.494	0.986		
1.603	22	0.543	1.060		
1.685	24	0.593	1.092	24.7	616
1.776	25	0.618	1.158		
1.864	26	0.642	1.222		
1.922	29	0.690	1.232		
1.963	31	0.738	1.225		
2.048	36	0.857	1.191	23.8	618
2.174	40	0.952	1.222		
2.302	46	1.095	1.207		
2.351	47	1.128	1.223	24.0	618
2.436	50	1.200	1.236		
2.543	55	1.309	1.234	23.8	618
2.630	57	1.379	1.251	24.2	616
2.728	61	1.470	1.258	24.1	616
2.811	64	1.542	1.269		
2.884	67	1.628	1.256		
2.985	72	1.750	1.235	24.3	616

Beobachtung 6 c.

Anordnung wie in 5 c.

Tabelle XXVIII.

E Volt	J M. a.	JW	ε Volt	$W\,\Omega$	$T\,^0\,C$
0.076	0.2	0.007	0.069		
0.182	0.7	0.026	0.156		
0.258	1	0.044	0.214	36.8	602
0.361	2	0.074	0.287		
0.443	3	0.110	0.333		
0.525	4	0.146	0.379		
0 614	5	0.183	0.431		
0.702	6	0.220	0.482	36.6	605
0.805	7	0.256	0.549		
0.923	9	0.329	0.594		
1.040	10	0.360	0.680		

Tabelle XXVIII (Fortsetzung).

E Volt	J M.a.	JW	ε Volt	$W\,\Omega$	$T\,^0\,C$
1.161	11	0.396	0.765		
1.298	12	0.432	0.866	36.0	605
1.413	13	0.468	0.945		
1.533	16	0.576	0.957		
1.652	18	0.653	0.999		
1.764	20	0.726	1.038		
1.905	23	0.835	1.070	36.3	603
2.009	24	0.871	1.138		
2.103	24	0.871	**1.232**		
2.181	26	0.941	1.240		
2.283	29	1.050	1.233		
2.374	32	1.158	1.216	36.2	605
2.482	35	1.267	1.215		
2.553	37	1.339	1.214		
2.640	39	1.408	1.232		
2.732	42	1.516	1.216		
2.857	45	1.625	1.232		
2.976	48	1.733	1.243	36.1	608
3.100	51	1.841	1.259		
3.238	55	1.986	1.252		

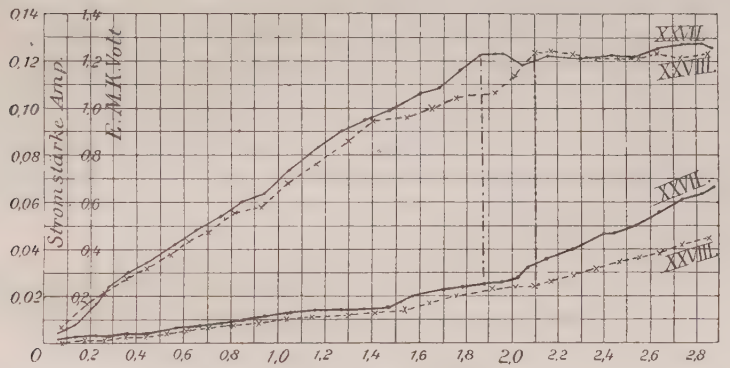
Die Bestimmung der Zersetzungsspannung mit völlig eingekapselten Elektroden erweist sich aus dem Seite 59 angeführten Grunde als schwierig. Infolge Schwankens der Stromstärke sind die erhaltenen Kurven nicht, wie erwartet worden (da eine Depolarisation unter der benutzten Versuchsanordnung so gut wie ausgeschlossen ist), bis zum Zersetzungspunkte absolut gerade Linien, sondern ergeben manche Unregelmäfsigkeit und lassen den Zersetzungspunkt nur undeutlich erkennen. Man kann denselben jedoch auf die Weise ermitteln, dafs man für jeden Wert von E nach der Ohm'schen Formel:

$$E - \varepsilon = JW$$

ε, d. i. die elektromotorische Gegenkraft berechnet; von einem gewissen Werte an bleibt ε, welche anfangs mit steigender Elektrolysierspannung sehr rasch anwächst, nahezu konstant. Dieser Wert kann als der gesuchte Zersetzungswert angenommen werden. In Kurventafel 12 ist dies zum Ausdruck gebracht. Aus Beobachtung 5c ergiebt sich ε zu 1.222 Volt bei 616°, aus Beobachtung 6c zu 1.232 Volt bei 603° als der in Frage stehende Zersetzungspunkt.

Diese letzteren Versuche dürften deshalb einiges Interesse haben, da sie die viel umstrittene Frage um die Existenz eines Polarisationsmaximums streifen. Nach dem Ergebnis der wenigen diesbezüglich von mir angestellten Versuche müfste die Frage, das geschmolzene Chlorblei betreffend, bejahend beantwortet werden, doch enthalte ich mich jeglicher Behauptung.

Ich möchte auch die sogenannten Übersättigungserscheinungen, von welchen Herr Garrard spricht, nicht unerwähnt lassen, da sich



Kurventafel 12.

dieselben unter Umständen, besonders in dem Falle der vollständigen Einkapselung der Elektroden, ebenso störend bemerkbar machen können, wie die Depolarisation in einem Troge mit nicht getrennten Elektrodenräumen. Ich habe des öfteren bei Versuchen mit Elektroden, welche nach Helfenstein's Anordnung eingekapselt waren, solche Übersättigungserscheinungen beobachtet, ja dieselben sogar künstlich (durch passend enge Kapselrohre der Anode) herbeiführen können; Zersetzungspunkte von 1.4 Volt waren dann in solchen Fällen keine Seltenheit.

Hat sich meine Vermutung hinsichtlich des ersten niederen Punktes, nämlich Zurücktreten desselben bei der Elektrolyse im Winkelrohre, bestätigt, so überraschte doch die Thatsache, dafs auch der zweite höhere Punkt im Mafse der Trennung von Anoden- und Kathodenraum immer undeutlicher wird.[1] Diesbezüglich war erwartet worden, dafs im Gegenteil dieser Punkt im Winkelrohre mit besonderer Schärfe auftreten müsse, da ein solcher Trog einen

[1] Dies ist im allgemeinen auch dann beobachtet worden, wenn die Empfindlichkeit des als Ampèremeter verwendeten Instrumentes erhöht wurde.

gröfseren Widerstand besitzt, welcher es ermöglicht, mit kleineren Strömen zu arbeiten, was nach Bose, wenn man die Bedingungen für die Zersetzungsspannung wässeriger Lösungen von Elektrolyten auf die geschmolzenen Salze übertragen dürfte, bei Ermittelung der Zersetzungswerte zu bevorzugen ist. Bevor ich diese scheinbar widersprechenden Resultate diskutiere, mögen zuvörderst die Beobachtungen über die Polarisationsentladung angeführt werden, welche mir geeignet erschienen, einen Aufschlufs über den in Frage stehenden Gegenstand zu gewähren.

Die aufserordentliche Verflachung der Zersetzungskurven in der Nähe des Zersetzungspunktes veranlafste Herrn Prof. Lorenz[1] zu der Bemerkung, dafs „bei Trennung des Anoden- und Kathodenraumes es uns niemals gelungen ist, ‚Zersetzungskurven' bei geschmolzenen Salzen beobachten zu können."

Diese Bemerkung ist nur für den sog. „ersten Punkt" zutreffend, hingegen nicht für den „zweiten Punkt".

II. Polarisationsentladungen.

Beobachtungsmethode.

Als Polarisationszelle diente das im vorigen Kapitel erwähnte Winkelrohr. Um den Einfluſs der Trennung des Anoden- und Kathodenraumes auch auf die Polarisationsentladung kennen zu lernen, wurden zwei Versuchsserien gewählt, von denen die eine unter Anwendung nicht eingekapselter Elektroden, die andere unter Benutzung des Kapselapparates ausgeführt wurde. Das Cylinderrohr erwies sich für diese Untersuchungen als unbrauchbar; einerseits weisen die Elektroden in einem solchen Troge eine verhältnismäfsig nur geringe Kapazität auf, andererseits findet Depolarisation derselben statt, welche die zeitliche Beobachtung der Entladungen nicht gestattet.

Die Versuchsanordnung war, soweit sie Zelle, Elektroden, Heizvorrichtung und Temperaturmessung betrifft, dieselbe wie bei den Bestimmungen der Zersetzungsspannung; über die Gröfse und die Art der Einkapselung der jeweilen angewandten Elektroden wird bei Anführung der einzelnen Beobachtungen das Nähere angegeben.

Der Beschreibung der Schaltung lege ich das Seite 51 gezeichnete Schema zu Grunde. Sie ist bis auf Schliefsung des Strom-

[1] *Z. anorg. Chem.* **25** (1900), 457.

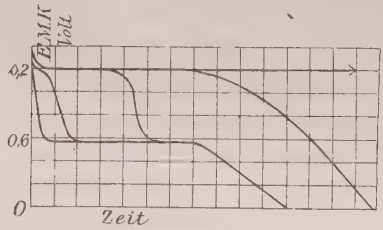
schlüssels S_2 dieselbe. Der polarisierende, der Batterie B entnommene Strom durchfloſs sodann den Weg BAS_1TS_2RhB; nach Polarisierung der Zelle wurde Stromschlüssel S_1 geöffnet und gleichzeitig durch U_1 das Galvanometer mit der Zelle verbunden; der Entladungsstromkreis umfaſste die Orte $TU_1U_2BWCGCU_2U_1T$. Die elektromotorische Kraft des Entladungsstromes wurde mit Hilfe des Galvanometers G, das vor und nach jedem Versuche mittels des Normalclarks Cl geaicht worden, gemessen, und gilt bezüglich der angewandten Empfindlichkeit das Seite 26 Angeführte.

Der zeitliche Verlauf der Entladung wurde mit Hilfe eines Metronoms, welches Sekunden markierte, verfolgt. In den Fällen, wo die Entladungsdauer eine beträchtlichere war, wurde nach der Uhr beobachtet. Als Anfangspunkt, von dem ab die Zeit gewählt wurde, galt der Moment der Umkehr des Galvanometerspiegels.

A) Beobachtungen unter Anwendung nicht eingekapselter Elektroden.

Polarisiert man ganz reines Bleichlorid mit einer gewissen Stromstärke eine gewisse Zeit, z. B. 0.5—1 Minute, so hat die zugehörige Entladungskurve folgende Form. Das Galvanometer schlägt beim Umschalten zunächst sehr stark aus, wendet sich dann mit steigender Dämpfung zurück, bleibt (oft kaum 2 Sekunden) auf einem Punkte stehen und sinkt dann mit beschleunigter Geschwindigkeit und nachheriger Dämpfung auf einen zweiten Punkt, den es durch längere Zeit innehält, um dann langsam und stetig dem Nullpunkte zuzustreben. In der That kann man also auch bei der Polarisationsentladung unter Umständen zwei ausgezeichnete Punkte konstatieren, und es zeigt sich, daſs dieselben mit den bei der Bestimmung der Zersetzungsspannung im Cylinderrohre gefundenen identisch sind. Nimmt man unter Benutzung derselben Schmelze mehrere Entladungen hintereinander vor, indem man abwechselnd polarisiert und entladet, so kann man mit einer groſsen Exaktheit dieselben Entladungskurven wieder erhalten, wenn man nach erfolgter vollständiger Entladung dieselbe Ladungszeit und Stromstärke anwendet. Schickt man bei jeder folgenden Ladung immer gröſsere Elektrizitätsmengen in den Trog, indem man entweder unvollständig entladet und dann die Dauer und Stromstärke der einzelnen Ladungen konstant hält, oder vollständig entladet und dementsprechend Stromstärke und Ladungszeit variiert, so erhält man eine Reihe von

Entladungskurven, welche gleichsam einer successive in der Zeit fortschreitenden Elektrolyse in ihren verschiedenen Stadien entsprechen. Es zeigt sich hierbei, dafs bei jeder folgenden Wiederholung der Polarisationsentladung das Galvanometer immer länger und länger auf dem ersten Punkt verweilt, während der zweite Punkt immer mehr in den Hintergrund tritt. Das schematische Kurvenbild dieser Vorgänge giebt die nachstehende Figur (Kurventafel 13).



Kurventafel 13.

Diesen Thatbestand ersieht man leicht aus den folgenden Tabellen und Kurven.

Beobachtung 1 a.

Polarisiert wurde mit 2.5 Ampère während 1.5 Minuten, Temperatur 640°, Elektroden 6 mm stark; die elektromotorische Kraft wurde nach je 2 Sekunden abgelesen.

Tabelle XXIX.

Volt 1.302	0.720(2)	0.602(5)	0.315
1.236	0.742(2)	0.576(2)	0.278
1.203	0.720	0.560(2)	0.232
1.001	0.703(7)	0.553	0.204(3)
0.902	0.680	0.489	0.180
0.837	0.671(2)	0.442	0.132
0.793(3)[1]	0.655	0.400	0.112(8)
0.756(3)	0.638(4)	0.361	
0.741	0.615(2)	0.347(2)	

Beobachtung 2 a.

Polarisiert wurde mit 2.3 Ampère während 10 Minuten, Temperatur 586°, Elektroden 6 mm stark, Ablesung der Volt alle 2 Sekunden.

[1] Siehe S. 20.

Tabelle XXX.

Volt 1.288	1.067	0.754	0.589(2)
1.214	1.049	0.736	0.570(2)
1.196(7)	1.012	0.718	0.552(6)
1.178(3)	0.975	0.699	0.534(3)
1.159(2)	0.920	0.681	0.515(3)
1.141(2)	0.865	0.662	0.497(5)
1.122	0.846	0.644(2)	0.478
1.104	0.810	0.626(2)	
1.086	0.773	0.607(3)	

Kurventafel 14.

Beobachtung 3a.

Polarisiert wurde mit 1.5 Ampère, Dauer der Elektrolyse 15 Minuten, Temperatur 653°, Elektroden 6 mm stark, Ablesung nach je 2 Sekunden.

Tabelle XXXI.

Volt 1.288	1.101	0.612
1.263	1.083	0.520
1.241	1.065	0.503
1.232(6)	1.046	0.431
1.224(4)	1 010	0.405
1.221(8)	0.955	0.342
1.222(4)	0.942	0.317
1.200(2)	0.917	0.230(2)
1.185(4)	0.851	0.206(2)
1.178(3)	0.814	0.182
1.160	0.758	0.161
1.144(2)	0.716	0.135
1.132	0.636	

Das Bild der 3 Entladungskurven ergiebt Kurventafel 14.

Die erste Kurve 1 a weist den höheren Polarisationspunkt nicht auf, läfst hingegen den niederen bei 640° innerhalb des Intervalles von 0.76—0.56 Volt herab deutlich erkennen. In Kurve 2 a finden wir beide Punkte vertreten und zwar den höheren bei 1.20 Volt, den niederen bei ca. 0.55 Volt. Kurve 3 a ergiebt nur den höheren Polarisationswert von 1.22 Volt bei 653°. Es mufs hinzugefügt werden, dafs Kurven von diesem Typus (Nichtauftreten des niederen Punktes) verhältnismäfsig selten erhalten worden sind, da während der Entladung der die Kathode umgebende Metalldampf allmählich zur Anode hinüberdiffundiert, wodurch letztere nach und nach depolarisiert wird, und hierdurch der niedere Punkt zu Tage tritt, der gerade infolge dieser stetigen Entladung der Anode eigentlich niemals scharf definiert ist. Aus zahlreichen Entladungskurven ergab sich, dafs dieser letztere Punkt innerhalb des grofsen Intervalles von 0.45—0.8 Volt liegen kann. Dasselbe Intervall stellen die Daten dar, welche bezüglich des ersten niederen „Pseudozersetzungspunktes“ unter Anwendung des cylindrischen Troges von mir und Herrn Garrard erhalten worden sind. Aus dem Umstande, dafs unsere Daten nur für diesen Punkt stark differieren, während sie für den höheren Zersetzungspunkt genügend übereinstimmen, mufs ich schliefsen, dafs es sich nicht um etwaige Beobachtungsfehler handeln kann, sondern dafs vielmehr eine geringe Verschiedenheit der Versuchsanordnung die Verschiedenheit der Daten bedingt.

Immerhin sind mehrere Entladungskurven vom Typus der Kurve 3 a beobachtet worden, weshalb ich eine derselben angeführt habe. Eine solche Kurve representiert sozusagen den idealen Verlauf der Entladung des Akkumulators Pb geschm. | $PbCl_2$ geschm. | Cl_2, da der als Depolarisationsphenomen zu bezeichnende niedere Punkt vollständig zurückgetreten ist. Es mufs angenommen werden, dafs sich unter gewissen nicht näher fixierten Bedingungen (welche unter anderen die Temperatur, Gröfse der wirksamen Oberfläche der Elektroden betreffen) ein Diffusionsgleichgewicht zwischen den im entgegengesetzten Sinne diffundierenden Ladungselementen, Blei und Chlor, ausbilden kann, wodurch eine partielle Entladung einer einzelnen Elektrode vermieden wird.

Der Umstand, dafs der wahre Polarisationswert immer deutlicher wird, je weiter man die Ladung getrieben hat, erklärt sich durch folgende weitere Beobachtung, welche man während der fortgesetzten Ladungen und Entladungen anstellen kann. In dem Mafse,

als die Anzahl der in dem Troge zurückgebliebenen Elektrizitätsmengen anwächst, bemerkt man um die Anode eine sich steigernde Aufhellung des Elektrolyten. Derselbe ist zuerst durch die von der Kathode in dicken Nebeln aufsteigenden Metallmassen braunschwarz gefärbt. Die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen dem an der Anode freiwerdenden Chlor und den Metallnebeln ist keine sehr grofse,[1] und es bedarf infolge dessen einer immer längeren Einwirkung des ersteren, um die Umgebung der Anode von den Nebeln zu befreien. Auf dieselben Depolarisationserscheinungen machte bereits O. H. Weber[2] aufmerksam.

Für die Richtigkeit der oben angeführten Betrachtung sprechen noch die Beobachtungen über

B) Polarisationsentladung unter Anwendung des Kapselapparates.

Die Versuchsanordnung war die nach Helfenstein; zur Vermeidung eventueller Übersättigungserscheinungen wurden die die Elektroden umgebenden Glasrohre, insbesondere das der Anode, entsprechend weiter angenommen.

Beobachtung 1 b.

Beide Elektroden vollständig eingekapselt, Kathode 6 mm, Anode 3 mm stark; polarisiert wurde mit 2.5 Amp. 20 Minuten lang, Temperatur 607°.

Tabelle XXXII.

Volt 1.288	
1.214	nach je 2 Sekunden beobachtet.
1.233(10)	
1.214(79)	
1.205	nach 1 Minute.
1.205	

Beobachtung 2 b.

Dieselbe Anordnung wie in 1 b. Temperatur 588°; polarisiert mit 2.5 Amp. 20 Minuten hindurch.

---

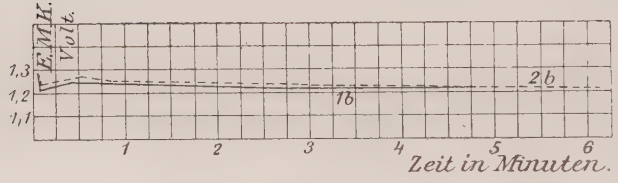
[1] Lorenz, *Z. anorg. Chem.* **25** (1900), 442.

[2] Inaugur.-Diss. Zürich, S. 29 u. 30; *Z. anorg. Chem.* **21**, 327. 328.

Tabelle XXXIII.

Volt 1.288
nach 2″
„ 1.233
nach 2″
„ 1.251 28 Sekunden konstant.

Nach 2″ : 1.242 Volt 20″ konstant
„ 2″ : 1.233 „ 2′ 16″ „
„ 1′ : 1.224 „
„ 2′ : 1.214 „
„ 2′ : 1.196 „
„ 2′ : 1.178 „
„ 2′ : 1.159 „
„ 4′ : 1.067 „
„ 3′ : 1.012 „
„ 8′ : 0.791 „



Kurventafel 15.

Wie aus den vorstehenden Tabellen und Kurventafel 15 ersichtlich, ist der obere Polarisationswert von solcher Ausgeprägtheit und Konstanz, dafs über die Genauigkeit seiner Ablesung kein Zweifel obwalten kann. Mit Hilfe eines solchen Kapselapparates ist es uns gelungen, konstante Ausschläge bis zu einer Dauer von 5 Minuten zu erhalten, und konnte Herr Prof. Lorenz[1] in der Sitzung der VII. Hauptversammlung der Deutschen elektrochemischen Gesellschaft in Zürich einen Ausschlag von der Dauer von 8 Minuten Konstanz demonstrieren.

Besonders beweisend für die depolarisierende Kraft der schwarzen Metallnebel gestaltet sich eine Beobachtung, welche durch Zufall gemacht wurde. Bei dem betreffenden Versuche befand sich nur die Anode im Kapselrohre und zwar ohne das Umhüllungsrohr. Während der Dauer einer konstanten Entladung gelangte eine Schliere von schwarzer Metallmasse einseitig an die Offnung des anodischen Kapselrohres, von da sie sich in den Anodenraum verbreitete. Aufserhalb des Kapselrohres auf der anderen Seite war der Elektrolyt noch ganz klar. Während dieses Vorganges sank

[1] *Zeitschr. f. Elektrochem.* 7 (1900), 284.

das Galvanometer ziemlich rasch, jedoch nicht plötzlich, auf den Wert von 0.72 Volt; als ich hierauf das anodische Kapselrohr um 180° drehte, derart dafs die Schliere vom Anodenraum abgeschnitten war, stieg das Galvanometer allmählich bis auf den ursprünglichen höheren Polarisationswert von 1.2 Volt, und blieb dieser Ausschlag längere Zeit noch konstant. Vor dem eintretenden Abfall hob ich das anodische Kapselrohr mit dem in denselben verbleibenden Anteil des Elektrolyten aus der übrigen Schmelzmasse heraus; derselbe war vollkommen klar und hellgelb, ein Zeichen, dafs die in den Anodenraum eingetretene Metallmasse von dem darin vorhandenen Chlor allmählich aufgezehrt worden, was das Ansteigen der elektromotorischen Kraft zur Folge hatte, da offenbar die besagte Bleimenge zur vollständigen Depolarisation der Anode nicht hinreichte.[1]

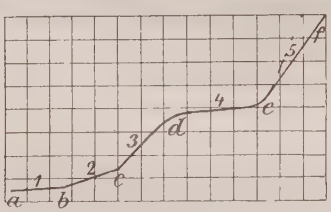
In Berücksichtigung der vorerwähnten Thatsachen spreche ich den höheren konstanten Polarisationspunkt als den reversiblen an, der Reaktion $Pb + Cl_2 \rightleftarrows PbCl_2$ entsprechend, wo hingegen ich den unteren, nach der Zersetzungs- wie auch nach der Polarisationsmethode sich höchst variabel ergebenden Punkt (erster Zersetzungspunkt nach Garrard) für eine Depolarisationserscheinung halte. Von diesem Gesichtspunkte aus ist die Erklärung Garrard's bezüglich des Zustandekommens des niederen Knickpunktes mit Hilfe der Hypothese der stufenweisen Dissoziation des geschmolzenen Bleichlorids sehr zweifelhaft.

Eine Erklärung, welche meinen Beobachtungen sowohl, wie auch jenen Herrn Garrard's in jeder Weise Rechnung trägt, geht von der Thatsache aus, dafs reines geschmolzenes Chlorblei die während der Elektrolyse sich abscheidenden Elemente löst, welche, sobald Diffusion zur anderen Elektrode eingetreten ist, dort selbst depolarisierend wirken; umgekehrt wird die Ladung einer Elektrode um so vollkommener sein, beziehungsweise früher eintreten können, je konzentrierter die Lösung des an der Elektrode abgeschiedenen Bestandteiles ist. Mit anderen Worten: in einer dunklen, Metallnebel enthaltenden Schmelze wird sich die Kathode leicht aufladen, die Anode wird hingegen depolarisiert sein.[2] Hellt sich der Elektrolyt

[1] Hierbei kommt sicherlich die Absorptionsfähigkeit der künstlichen Kohle für Chlor weit mehr in Betracht als die Löslichkeit desselben im Elektrolyten. Vergl. auch Gockel, *Zeitschr. phys. Chem.* **34**, 548.

[2] Der umgekehrte Fall, dafs die Anode vollständig aufgeladen ist, die Kathode hingegen nicht, kann infolge des höheren Zersetzungswertes für das

an der Anode auf, d. h. ist die Chlorentwickelung so lebhaft, dafs die depolarisierenden Bleischlieren dadurch von der Anode abgehalten werden, dann erst ist die Möglichkeit der vollständigen Ladung beider Elektroden vorhanden. Diese Anschauung ist durch die Ergebnisse im Cylinderrohre gestützt. Elektrolysieren wir mit allmählich ansteigender Spannung im cylindrischen Troge, so sind bezüglich Ladung und Depolarisation der Elektroden die im folgenden an Hand der Figur Tafel 16 besprochenen Stadien zu unterscheiden: 1. Kathode und Anode werden allmählich geladen, die Zersetzungskurve steigt regelmäfsig in Gestalt einer Geraden an (*a b*).



Kurventafel 16.

Stadium 2 und 3:[1] Kathode ist geladen (*b*); nach einer bestimmten Zeit (bei gröfserem Elektrodenabstand und gröfserer Menge des Elektrolyten cet. par. später) gelangt durch Diffusion Bleidampf in die Nähe der Anode, wodurch letztere depolarisiert wird. Die Gröfse dieser Depolarisation hängt ihrerseits ab von der Menge des die Anode umgebenden Metalldampfes, sowie von dem Grade der Aufladung der letzteren vor dem Eintritt der Depolarisation.[2] Diese beiden Vorgänge, nämlich Aufladung der Kathode und Depolarisation der Anode, beeinflussen die Stromstärke derart, dafs in der Zersetzungskurve ein verschwommener Knickpunkt (reversibler Punkt Garrard's) auftritt. Streng genommen müfsten hier zwei Knickpunkte vorkommen, von denen der eine (*b*) die Fertigladung der Kathode,[3] der andere (*c*) den Beginn der anodischen Depolarisation darstellt. Da die Zunahme der elektromotorischen Kraft der

Chlorion, sowie der gröfseren Löslichkeit des Bleis im Vergleiche mit derjenigen des Chlors nicht vorkommen.

[1] Stadium 2 und 3 seien hier zusammen besprochen, da sie sich experimentell nicht scheiden lassen.

[2] Nach Wiedeburg ist die durch Okklusion und Konvektion bewirkte freiwillige Depolarisation der jeweiligen Polarisation proportional. *Wied. Ann.* 51, 302.

[3] Den Potentialwert, bei dem Pb-Ionen in gröfserer Menge herauselektrolysiert zu werden beginnen, habe ich nach der Nernst-Glaser'schen Zer-

Polarisation $\left(\frac{d\varepsilon}{dE}\right)$, nach erfolgter Aufladung der Kathode, mit der Elektrolysierspannung nunmehr relativ geringer wird, so verläuft die Zersetzungskurve etwas steiler; hat die anodische Depolarisation begonnen, so mufs nach $E - \varepsilon = J\,W$ die Stromstärke abermals steigen. Hierbei ist mit Prof. Lorenz angenommen, dafs der Widerstand des Troges annähernd konstant bleibt.

Es ist einleuchtend, dafs sich diese beiden Punkte bezüglich Ausgeprägtheit beeinträchtigen müssen, und geht daraus weiterhin hervor, weshalb der vermeintliche reversible Zersetzungspunkt nach Garrard sich so undeutlich kundgiebt.

Da die Depolarisation der Anode nicht plötzlich, sondern ganz allmählich erfolgt, so zeigt sich wiederum das betreffende Kurvenstück als Gerade ($c\,d$).

4. Mit diesem Vorgange interferiert die Abscheidung des Chlorgases an der Anode, wodurch die depolarisierenden Momente in den Hintergrund treten müssen. Die Menge des ausgeschiedenen Chlorgases steigt ebenfalls stetig an, mithin ist auch die Verminderung der „depolarisierenden Kraft“ stetig, womit ein allmähliches, jedoch nur schwaches Ansteigen der Stromstärke verknüpft ist ($d\,e$).

5. Ist endlich derjenige Zustand erreicht, bei dem die Aufladung der Anode erfolgt, so wird, da eine weitere Änderung der elektromotorischen Kraft der Polarisation, praktisch gesprochen, nicht statt hat, abgesehen von solchen Ausnahmefällen, wo Überspannungen, bedingt durch Übersättigungszustände, auftreten (welche übrigens leicht vermeidbar sind), die Stromstärke mit steigender Elektrolysierspannung ansteigen und wir erhalten den eigentlichen Zersetzungspunkt. Dieser wird durch die Depolarisationserscheinungen, welche nur unterhalb der Ladung der Anode in Betracht kommen, natürlicherweise nicht beeinflufst, und es ergiebt sich hieraus, weshalb meine Beobachtungen bezüglich des höheren Zersetzungspunktes mit denjenigen von Garrard und Weber übereinstimmen, während für den niederen sehr verschiedene Werte erhalten worden sind.

Es ist gezeigt worden, dafs Bestimmungen der Zersetzungsspannung unter Benutzung des Winkelrohres als Zersetzungszelle bei hinreichender Trennung des Anoden- und Kathodenraumes den

setzungsspannungsmethode mehrfach zu bestimmen versucht, jedoch ohne befriedigenden Erfolg. Vermutungsweise dürfte dieser Wert zwischen 0.1 bis 0.3 Volt liegen. Vergl. Lorenz, *Z. anorg. Chem.* **25** (1900), 447.

unteren Knickpunkt gar nicht, den höheren undeutlicher ergeben als solche, die unter Anwendung des Cylindertroges ausgeführt werden. Dies ist unter Berücksichtigung der obigen Erörterung, sowie des Umstandes, dafs eine erheblichere Trennung der Elektrodenräume nach meiner Versuchsanordnung die Anwendung einer gröfseren Menge des Elektrolyten, desgleichen einen gröfseren Elektrodenabstand erfordert, nicht überraschend. Die Menge der Chlorbleischmelze war bei den Versuchen im Winkelrohr ca. 25—35 mal gröfser als diejenige bei den Versuchen im Cylindertrog. Infolge dieser Widerstandserhöhung ergeben sich kleinere Stromstärken, wodurch wiederum dementsprechend weniger Substanz in der Zeiteinheit ausgeschieden wird, welche von der grofsen Menge des Elektrolyten leicht aufgenommen wird.[1] Diese Abgabe der ausgeschiedenen Stoffe an die Schmelze hindert aber das Aufladen der Elektroden. Die Schmelze wirkt also zunächst selbst als Depolarisator. Zwar mufs man erwarten, dafs sich der Elektrolyt nach einer gewissen Zeit, auch wenn man mit kleineren Stromstärken arbeitet, mit den Abscheidungsprodukten sättigt; praktisch erfolgt jedoch diese Sättigung bei so kleinen Stromintensitäten nicht, d. h. beansprucht eine so lange Zeit, dafs eine Beobachtung unausführbar wird.

Anders ist es bei der Bestimmung der Polarisation, wobei die Zelle mit hohen (0.5—2.5 Amp.) Stromstärken geladen wurde. Bei der Elektrolyse im Winkelrohre mit nicht eingekapselten Elektroden kann man leicht beobachten, dafs sich mit der Zeit eine Grenzschicht zwischen Kathoden- und Anodenraum ausbildet, über welche hinaus weder das Blei noch das Chlor diffundiert, vorausgesetzt, dafs man nicht mit allzu grofsen Stromstärken operiert, welche die bekannten Glüherscheinungen an der Chlorelektrode bedingen. In diesem Falle sind die Elektroden in wenigen Sekunden aufgeladen, und wird hierbei eine etwaige freiwillige Depolarisation durch Diffusion, solange der Stromdurchgang andauert, nicht in Betracht kommen, weil sich bald die dem Diffusionsgleichgewicht entsprechende Grenzschicht ausbildet; ein Hinüberdiffundieren des einen Bestand-

[1] Bei der allmählichen Elektrolyse des Chlorbleis im Cylinderrohre kann man beispielsweise schon bei ca. 0.9 Volt eine ziemlich dunkle Schmelze beobachten; bei den analogen Versuchen im Winkelrohr ist bei dieser Elektrolysierspannung deutliche Schlierenbildung zwar auch schon wahrzunehmen, die Schlieren lösen sich jedoch mit Leichtigkeit in der Schmelze auf, ohne dieselbe merklich dunkel zu färben.

teiles, Blei oder Chlor, in die Schichten um die andere Elektrode wird dann ein Verzehren desselben durch den anderen Bestandteil zur Folge haben. Kapselt man die Elektroden vollständig ein, so ist dadurch die Ladung wesentlich erleichtert, die Depolarisation erschwert; es mufs sich nämlich in dem engen Raum zwischen Kathode und Kapselrohr der Metalldampf immer mehr konzentrieren, eine Diffusion aus der Kapsel wird nur soweit vor sich gehen können, als es die kleine Öffnung der letzteren zuläfst. Der analoge Vorgang spielt sich an der Anode ab.

Die Erfahrung und die letztere Betrachtung ergeben, dafs sich der Cylindertrog nur für die Bestimmungen der Zersetzungsspannung einigermafsen, nicht hingegen für die Messung der Polarisationsentladung geschmolzener Salze eignet, während sich umgekehrt das Winkelrohr für die letzteren Bestimmungen als besonders zweckmäfsig erweist.

Auf den Vorgang der successiven Ladung der Elektroden kann die Anschauung von Wiedeburg[1] übertragen werden, welcher sich dahin äufserte: „..... es sammeln sich nicht alle herangeführten Ionen an den Elektroden elektromotorisch wirksam an, sondern unter allen Umständen nur ein Bruchteil derselben, während der Rest 'neutralisiert' wird, seine Ionennatur verliert und zum Potentialsprung nichts beiträgt."

Zusammenfassung und Resultate.

1. Zur Untersuchung kam geschmolzenes Natriumhydroxyd und geschmolzenes Bleichlorid bei Temperaturen von 385—563°, bezw. 575—694°. Die Untersuchungen erstreckten sich im wesentlichen auf die Bestimmung der Polarisationswerte, welche einerseits nach der Zersetzungsmethode, andererseits aus den Kurven der Polarisationsentladung ermittelt wurden.

2. a) Geschmolzenes Natriumhydroxyd zeigt sich in Bezug auf seine Zersetzungskurve der NaOH-Lösung völlig analog. Es ergaben sich zwei kathodische Zersetzungsknicke, welche scharf ausgeprägt sind, und zwei anodische, von denen der niedrigere ungleichmäfsig und schwach zu Tage tritt. Für die kathodischen Punkte wurden unter anderen gefunden die Werte: 1.16 Volt bei 390° und 2.06 Volt bei 389°, für die anodischen: 0.11 Volt bei 395° und 1.31 Volt

[1] „Über die Gesetze der galvanischen Polarisation und Elektrolyse." *Wied. Ann.* **51** (1894), 303.

bei 393°. Von den kathodischen Punkten entspricht der höhere der Natrium-, der niedrigere der Wasserstoffabscheidung. Den deutlich ausgeprägten höheren anodischen Knickpunkt schreibe ich, in Analogie mit den Ergebnissen der Versuche Glaser's, der Entladung der OH'-Ionen zu, und dürfte dann der niedriger gelegene Punkt der Abscheidung von O''-Ionen entsprechen.

b) Bei steigender Entwässerung der NaOH-Schmelze geht die Deutlichkeit der beiden niederen Knickpunkte ganz aufserordentlich zurück; hiernach mufs die Dissoziation des geschmolzenen Ätznatrons in Na'- und OH'-Ionen angenommen werden, während eine eventuelle Ionisierung in Na', H' und O''-Ionen wegen der nicht zu vermeidenden Mitwirkung des Wassers nicht sichergestellt ist.

3. Auch die Entladungskurven der kathodischen Polarisation ergaben zwei Polarisationswerte, von denen der höhere (Na-Potential) eine befriedigende Übereinstimmung mit dem höheren kathodischen Zersetzungswerte zeigt; hingegen erwiesen sich die Werte für die Wasserstoffpolarisation im allgemeinen als weniger konstant.

4. Als Elektrodenmaterial eignet sich am besten das Eisen, sobald der passive Zustand zwischen der NaOH-Schmelze und dem Eisen eingetreten ist. Platinelektroden können zur Ermittelung des Natriumpolarisationswertes, nicht hingegen zur Feststellung des Wasserstoffknickes verwendet werden; für die Bestimmung der anodischen Punkte ist Platin untauglich.

5. Die Bestimmungen der Polarisationswerte des geschmolzenen Bleichlorids nach der Zersetzungsmethode wurden unter Berücksichtigung des Einflusses der verschiedenen Trennung von Kathoden- und Anodenraum ausgeführt unter Anwendung

a) des Cylinderrohres mit möglichst geringer Trennnung der Elektrodenräume (nach Garrard);

b) des Winkelrohres ohne Einkapselung der Elektroden (nach Czepinski);

c) des Winkelrohres mit verschiedenem Grade der Einkapselung der Elektroden (einschliefslich der Anordnung nach Helfenstein).

Die Beobachtungen über die Polarisationsentladung geschahen unter Anwendung des Winkelrohres mit und ohne Einkapselung der Elektroden.

6. a) Die unter Benutzung des Cylinderrohres gewonnenen Zersetzungskurven weisen (in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Versuche Garrard's) zwei Knickpunkte auf; die Lage des niedriger gelegenen Punktes ist schwankend und erweist sich stark

abhängig von Elektrodenabstand und Gröfse der wirksamen Oberfläche der Elektroden.

Unter anderen wurden gefunden die Werte:

0.525 Volt und 1.256 Volt bei 575°
0.5 „ „ 1.190 „ „ 681°.

b) Im Mafse der Trennung von Anoden- und Kathodenraum wird der niedere Knickpunkt immer undeutlicher und verschwindet bei völlig eingekapselten Elektroden, während die Lage des höheren Punktes konstant bleibt.

7. Die unter Anwendung eines Troges mit nur geringer Trennung von Anoden- und Kathodenraum erhaltenen Kurven der Polarisationsentladung lassen ebenfalls zwei Polarisationspunkte erkennen (sofern die Zelle hinreichend polarisiert wurde); die Lage des unteren Punktes ist abermals eine mit den Versuchsbedingungen veränderliche, während der höhere bei 1.2 Volt gelegene Punkt ein scharf definierter und bei genügender Trennung der Elektrodenräume nur allein noch zu konstatieren ist.

Dieses allmähliche Zurücktreten des niederen und das immer deutlichere Hervortreten des höheren Punktes findet im Mafse der Polarisierung der Elektroden statt.

8. Eine dunkle, Bleidampf enthaltende Chlorbleischmelze begünstigt das Aufladen der Kathode, hindert indes die Ladung der Anode.

9. a) Es ist konstatiert worden, dafs der niedere Polarisationspunkt eine Depolarisationserscheinung ist, hervorgerufen durch die depolarisierende Wirkung des von der Kathode zur Anode diffundierenden Bleidampfes.

b) Den oben angeführten Thatsachen entsprechend ist der höhere Polarisationspunkt als der reversible, im Sinne der Gleichung:

$$Pb + Cl_2 \rightleftarrows PbCl_2,$$

zu betrachten.

Hiermit wird die Erklärung Garrard's betreffend das Zustandekommen des niederen „Zersetzungspunktes“ mit Hilfe der Hypothese von der stufenweisen Dissoziation des geschmolzenen Bleichlorids sehr zweifelhaft.

c) Zur Bestimmung des Polarisationswertes des geschmolzenen Bleichlorids erweist sich die Methode der Polarisationsentladung vor der Zersetzungsmethode als sicherer.

10. Die elektromotorische Gegenkraft bei der Elektrolyse von geschmolzenem Bleichlorid nimmt anfangs mit wachsender Elektrolysierspannung bis zu einem gewissen Werte rapide zu, von da ab eine Steigerung der Elektrolysierspannung nur geringe Änderungen der Polarisation zur Folge hat (welche innerhalb der Gröfse der Versuchsfehler, mit denen die ermittelten Werte des Widerstandes, sowie der Stromintensität behaftet sind, liegen), welcher Befund die Existenz eines Polarisationsmaximums vermuten läfst.

Berichtigung.

Seite 31, Anmerkung 2, statt «l. c.»:
Zeitschrift für Elektrochemie **5**, 153.